

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C08L 101/00, 57/06, C08K 5/49, 5/10, 3/36, C09J 201/00, 7/02, B41M 1/30, 5/00, C08F 246/00, 230/08, 265/00, 291/10		AI	(11) 国際公開番号 WO99/50356 (43) 国際公開日 1999年10月7日(07.10.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/01613 (22) 国際出願日 1999年3月30日(30.03.99)		高橋郁夫(TAKAHASHI, Ikuo)[JP/J] 〒651-2136 兵庫県神戸市西区中野2-7-4 Hyogo, (JP) 中西一弘(NAKANISHI, Kazuhiro)[JP/J] 〒671-0211 兵庫県姫路市飾東町塩崎488 Hyogo, (JP) 大森泰宏(OHMORI, Yasuhiro)[JP/J] 〒944-0018 新潟県新井市諏訪町2-1-14 Niigata, (JP) 由藤文大(TANABIKI, Fumio)[JP/J] 〒559-0033 大阪府大阪市住之江区南港中3-3-31-1418 Osaka, (JP) 長澤正勝(NAGASAWA, Masakatsu)[JP/J] 〒671-1241 兵庫県姫路市網干区興浜374 Hyogo, (JP) 井神清隆(INOKAMI, Kiyotaka)[JP/J] 〒671-0122 兵庫県高砂市北浜町北脇32-68 Hyogo, (JP) 大島博之(OHSHIMA, Hiroyuki)[JP/J] 〒671-1234 兵庫県姫路市網干区新在家1365-2 Hyogo, (JP) 三木照彦(MIKI, Teruhiko)[JP/J] 〒672-8088 兵庫県姫路市飾磨区英賀西町2-112 Hyogo, (JP) 竹本 伸(TAKEMOTO, Shin)[JP/J] 出原賢治(IDEHARA, Kenji)[JP/J] 〒671-1262 兵庫県姫路市余部区上余部500 Hyogo, (JP) 工藤真丈(KUDO, Masataka)[JP/J] 〒671-1234 兵庫県姫路市網干区新在家940 Hyogo, (JP) 馬場恒夫(BABA, Tsuneo)[JP/J] 〒671-1311 兵庫県揖保郡御津町中島886-5 Hyogo, (JP) (74) 代理人 弁理士 後藤幸久(GOTO, Yukihisa) 〒530-0044 大阪府大阪市北区東天満2丁目7番16号 マスダビル202 Osaka, (JP) (81) 指定国 US, 欧州特許 (BE, DE, FR, GB, IT) 添付公開書類 国際調査報告書	
(30) 優先権データ 特願平10/86649 1998年3月31日(31.03.98) JP 特願平10/121869 1998年4月14日(14.04.98) JP 特願平10/109495 1998年4月20日(20.04.98) JP 特願平10/109492 1998年4月20日(20.04.98) JP 特願平10/110733 1998年4月21日(21.04.98) JP 特願平10/276446 1998年9月10日(10.09.98) JP 特願平10/274088 1998年9月28日(28.09.98) JP 特願平10/274089 1998年9月28日(28.09.98) JP 特願平10/274087 1998年9月28日(28.09.98) JP 特願平10/303722 1998年10月26日(26.10.98) JP 特願平10/303723 1998年10月26日(26.10.98) JP 特願平10/303724 1998年10月26日(26.10.98) JP 特願平10/303725 1998年10月26日(26.10.98) JP 特願平10/372831 1998年12月28日(28.12.98) JP 特願平10/372832 1998年12月28日(28.12.98) JP 特願平10/372833 1998年12月28日(28.12.98) JP 特願平11/16289 1999年1月25日(25.01.99) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイセル化学工業株式会社 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.)(JP/J) 〒590-8501 大阪府堺市鉄砲町1番地 Osaka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 水元清治(MIZUMOTO, Kiyoharu)[JP/J] 〒678-0021 兵庫県相生市赤坂1-6-12 Hyogo, (JP)			

(54)Title: THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION, WATER-BASED COMPOSITION, HEAT-SENSITIVE PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE, AND HEAT-SENSITIVE SHEET

(54)発明の名称 熱可塑性樹脂組成物、水性組成物、感熱性粘着剤及び感熱性シート

.f) Abstract

A thermoplastic composition comprising a thermoplastic resin and a solid plasticizer, characterized in that the solid plasticizer consists of at least one compound selected among (i) esters having two or more ester groups and obtained from (A) an alcohol (A1) having an alkyl-substituted cyclohexene ring in which the total number of carbon atoms in the substituent is 3 or larger or an alcohol (A2) having a cross-linked ring including a six-membered carbon ring with (B) a polybasic acid, (iia) phosphorus compounds having a melting point of 55 to 100 °C, and (iiaa) diesters of (C1) hydroquinone, resorcinol, or catechol in each of which the benzene ring may be substituted by an alkyl group with (D) an organic monobasic acid. The composition is highly safe for human genital organs, and is used as or in a heat-sensitive pressure-sensitive adhesive or a heat-sensitive pressure-sensitive adhesive sheet having excellent blocking resistance.

(57)要約

本発明の熱可塑性樹脂及び固体可塑剤を含有する熱可塑性組成物は、前記固体可塑剤が

(i) (A) (A1)アルキル基で置換され、置換基の炭素数の合計が3以上の置換シクロヘキセン環を有するアルコール又は(A2)6員炭素環を含む橋かけ環を有するアルコールと(B)多塩基酸との多価エステル、

(iia)融点55～100℃のリン化合物、

(iiaa) (C1)ベンゼン環がアルキル基で置換されていてもよいハイドロキノン、レゾルシノール又はカテコールと(D)有機一塩基酸とのジエステル、

から選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とし、ヒトの生殖器官に対して安全性が高く、感熱性粘着剤、ブロッキング性に優れた感熱性粘着シートとして用いられる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦
AL アルバニア
AM アルメニア
AT オーストリア
AU オーストラリア
AZ アゼルバイジャン
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ
BB バルバドス
BE ベルギー
BF ブルキナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
BY ベラルーシ
CA カナダ
CF 中央アフリカ
CG コンゴ
CH スイス
CI コートジボアール
CM カメルーン
CN 中国
CR コスタ・リカ
CU キューバ
CY キプロス
CZ チェコ
DE ドイツ
DK デンマーク

DM ドミニカ
EE エストニア
ES スペイン
FI フィンランド
FR フランス
GB 英国
GD グレナダ
GE グルジア
GH ガーナ
GM ガンビア
GN ギニア
GW ギニア・ビサウ
HR クロアチア
HU ハンガリー
ID インドネシア
IL イスラエル
IN インド
IS アイスランド
IT イタリア
JP 日本
KE ケニア
KG キルギスタン
KP 北朝鮮
KR 韓国

KZ カザフスタン
LC セントルシア
LI リヒテンシュタイン
LK スリ・ランカ
LR リベリア
LS レント
LT リトアニア
LU ルクセンブルグ
LV ラトヴィア
MA モロッコ
MC モナコ
MD モルドヴァ
MG マダガスカル
MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア
共和国
ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア
MW マラウイ
MX メキシコ
NE ニジェール
NL オランダ
NO ノルウェー
NZ ニュージーランド
PL ポーランド
PT ポルトガル
RO ルーマニア

RU ロシア
SD スーダン
SE スウェーデン
SG シンガポール
SI スロベニア
SK スロヴァキア
SL シェラ・レオネ
SN セネガル
SZ スワジランド
TD チャード
TG トーゴ
TJ タジキスタン
TZ タンザニア
TM トルクメニスタン
TR トルコ
TT トリニダード・トバゴ
UG ウクライナ
UA ウガンダ
US 米国
UZ ウズベキスタン
VN ヴェトナム
YU ニュージーランド
ZA 南アフリカ共和国
ZW ジンバブエ

明 細 書

熱可塑性樹脂組成物、水性組成物、感熱性粘着剤及び感熱性シート

技術分野

5 本発明は、所謂ディレイドタックラベルに使用される熱可塑性樹脂組成物、感熱性粘着剤、感熱性粘着シート及びその製造方法に関し、さらに詳しくは、常温では粘着性を有さず、加熱によって粘着性を発現する熱可塑性樹脂組成物、感熱性粘着剤、感熱性粘着シート及びその製造方法に関する。本発明は、また、インクジェット記録などに有用なディレイドタック層を設けた記録用シートとその製造方法、及び容器類を熱収縮により密着被覆するディレイドタック層を設けたシュリンクラベルに関する。本発明は、さらに、木質材料、プラスチック、紙類、金属類等の種々の材料のアンダーコート、オーバーコート、クリアーコート、ライニング等に適用される水系コーティング剤等に用いられる水系樹脂組成物及びこれを用いた水系コーティング剤に関する。本発明は、さらに
10 また、水性塗料組成物、より詳しくは、珪酸カルシウム板やALC板等の多孔質板の表面処理剤として、又は下塗り剤として特に優れる水性塗料組成物に関する。

20 背景技術

従来、瓶、ペットボトル等の容器に貼付するラベルとして、ラベル基材上に粘着剤を塗工すると同時に容器に貼付するグルーラベルや、ラベル基材上に粘着剤及び剥離紙を順次形成した粘着ラベル等が使用されている。

25 しかし、グルーラベルは、粘着剤の粘度の管理や粘着剤を塗工する機械の清掃等の手間を要するため、最近ではあまり好まれないのが実状で

ある。また、剥離紙を形成した粘着ラベルは、ラベルから剥がした大量の剥離紙がゴミとして発生するため、その処分に手間を要するとともに、資源の節減の観点からも好ましくない。

このような問題を解決するラベルとして、ディレイドタックラベルと称されるものが知られている。ディレイドタックラベルは、常温では非粘着性であるが加熱によって粘着性を発現するディレイドタック層をラベル基材上に形成したものであり、剥離紙が不要で、しかも加熱するだけで容易に容器に貼付することができるという利点を有している。ディレイドタック層は、通常、ガラス転移温度が0～30℃程度の熱可塑性樹脂に、固体可塑剤の粒子と必要に応じて粘着付与剤の粒子とを散在させたものであり、加熱によって固体可塑剤を熔融し、これによって熱可塑性樹脂を可塑化して粘着性を発現させるものである。前記固体可塑剤としては、例えばジシクロヘキシルフタレートがよく知られている（特開昭61-9479号公報、特開平7-278521号公報、特開平7-145352号公報、特開平8-333565号公報など）。

上述のようなディレイドタックラベルは、最近ではエマルジョン型の感熱性粘着剤を基材の裏面に塗工した後、乾燥のための加熱工程を経て製造されることが多い。その場合の加熱温度は、粘着剤層の形成段階でジシクロヘキシルフタレートが熔融して粘着性が発現してしまわないように、45℃以下の低温であることが必要とされている。しかし、このような低温の加熱では加熱乾燥工程に時間を要するため、ディレイドタックラベルの生産性が低下してしまうという問題点がある。また、ディレイドタックラベルでは上述のように剥離紙を使用していないため、重ねたまま、例えば夏場の高温下で長期間保存すると、ジシクロヘキシルフタレートによる熱可塑性樹脂の可塑化が徐々に起こり、ラベル同士が互いに付着する所謂ブロッキングが起こってしまう。そのため、このよ

うなブロッキングを防止する保冷設備が必要となるという問題点がある。また、従来のディレイドタックラベルでは、接着強度及び透明性が短期間のうちに消失するという問題も有している。さらに、近年、環境保護に対する関心の高まりから、自然環境に対して悪影響を及ぼさない固体可塑剤を含む熱可塑性樹脂組成物、感熱性粘着剤、感熱性粘着シート等が求められている。

特開平 8-325535 号公報には、耐ブロッキング性を向上させるため、固体可塑剤として、平均粒子径が $4\text{ }\mu\text{m}$ 以下のフタル酸ジシクロヘキシルと、融点が 70°C 以上であり平均粒子径が $4\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ である N-シクロヘキシル-p-トルエンスルホンアミドなどの固体可塑剤とを併用した感熱性粘着シートが開示されている。また、特開平 9-67551 号公報には、耐ブロッキング性を高めるため、固体可塑剤として 25°C で固体のベンゼンジカルボン酸エステルを 2 種以上用いることが提案されている。さらに、特開平 9-169870 号公報には、従来の感熱性ディレイドタック型粘着性熱可塑性樹脂組成物の耐ブロッキング性と接着性とのバランスを改良するため、トリベンジルトリメリテートなどの結晶化遅延剤が開示されている。しかし、これらの固体可塑剤や結晶化遅延剤を用いても、耐ブロッキング性や、接着強度及び透明性の持続性の点で必ずしも十分満足できる結果は得られない。

特開昭 61-9479 号公報には、アクリル系ポリマー 100 重量部、結晶性可塑剤 20 \sim 100 重量部及びビニル系不飽和モノマー 5 \sim 50 重量部からなる組成物を基材上に設けた層を、電子線照射により硬化させた感熱性接着剤が開示されている。特開平 6-17018 号公報には、(イ) (a) 脂肪族共役ジオレフィン系単量体 4 \sim 25 重量%、(b) エチレン系不飽和カルボン酸 1 \sim 15 重量%、(c) その他のビニル系単量体 60 \sim 95 重量%からなる重合体と、(ロ) 結晶性可塑剤及

び（ハ）粘着付与剤を含有する接着剤組成物が開示されている。また、特開平 8-269420 号公報には、（Ａ）カルボキシル基を有する不飽和単量体（a）3～60 重量％、疎水性単量体（b）40～97 重量％及びその他の単量体（c）0～50 重量％を共重合させて得られるガラス転移温度が 20℃以上の樹脂であって、且つその 5 重量％以上が可溶化されてなる樹脂を含有する樹脂含有溶液、及び（Ｂ）ガラス転移温度が -30℃以下の樹脂からなるアクリル系樹脂水性エマルジョンからなり、前記各成分の不揮発分の重量比（Ａ）／（Ｂ）が 15／85～50／50 であるディレイドタック型粘着剤組成物が開示されている。しかし、これらの感熱性粘着剤は、接着力、保持力及び耐水性の点で必ずしも充分満足できるものではない。

一方、上記従来の感熱性粘着剤を用いたディレイドタックラベルは、過熱し貼付した後の剥離強度が経時的に増大する傾向があるため、後にラベルを剥がす必要のある場合に容易に剥がすことができなくなってしまう。このようにラベルの剥離が困難であると、例えばビール瓶のように回収して再使用することを前提とする瓶には使用することができないという問題を生じる。また、ペットボトルに貼付すると使用後にリサイクルすることが不可能となり、資源節減が叫ばれている折から好ましくない。

特開平 6-259016 号公報には、ラベルの基材と感熱性粘着剤層との間に、水溶解型又は水分散型の水性塗料層と水不溶性疎水性塗料層とを設けることにより、熱水又はスチームによって剥がすことができる感熱性粘着ラベルが開示されている。また、特開平 6-259017 号公報には、ラベルの基材と感熱性粘着剤層との間に、熱膨張性塗料層と水不溶性疎水性塗料層とを設けることにより、熱水又はスチームによって剥がすことができる感熱性粘着ラベルが開示されている。これらの感

熱性粘着ラベルは熱水又はスチームにより剥がすことはできるものの、耐水性に劣り、また、多層であるために製造が煩雑となり製造コストが高くなる。

特開平 6-314062 号公報には、感熱性粘着層に熱膨張性マイクロカプセルと水溶性高分子とを含有させることにより、水性溶媒に浸漬して剥離することができる感熱性粘着ラベルが開示されている。この感熱性粘着ラベルでは、剥離性はある程度改善することができる。しかし、被着体に粘着剤が残存する場合があります、また、水溶性高分子を含有するために耐水性に劣っている。

10 特開平 8-231929 号公報には、ラベルの基材と感熱性粘着剤層との間に高分子材料と固体可塑剤からなる感熱性剥離層を設け、加熱によりこの感熱性剥離層を軟化させて被着体から容易に剥離できるようにした粘着シートが開示されている。しかし、この粘着シートは、剥離後に感熱性剥離層の一部が被着体に残存する場合がある。また、基材シートと感熱性剥離層との接着強度が低くなり、結果として粘着シートと被着体との間の接着強度が低下する。

20 なお、前記特開平 8-269420 号公報では、前記 (A) 成分の重量平均分子量 (Mw) が 3000~30000 であるような感熱性粘着剤を用いることで、塗工・乾燥時及び塗工したシートをロール状にして保管する際に粘着性の発現を抑制させている。そのため、この感熱性粘着ラベルは保管性は良いものの、主成分である (B) 成分により剥離強度が高くなり、再剥離に適したものではない。

25 また、ディレイドタックラベル表面の印刷はグラビア印刷により行われることが多く、従って、ラベル裏面への感熱性粘着剤も同時にグラビア印刷により行われることが望まれている。感熱性粘着剤のグラビア印刷による塗工が可能となれば、感熱性粘着シートの製造工程を大幅に簡

略化することができる。しかし、グラビア印刷では単位面積あたりに塗工し得る塗工液の量に限度があり、従って、得られるシートの感熱性粘着剤の層厚は比較的小さくなってしまう。一方、要求される接着強度を得るためには感熱性粘着剤の層厚をある程度以上の大きさにする必要がある。従って、グラビア印刷では感熱性粘着剤を必要な層厚で塗工することができず、要求される接着強度を発現し得る感熱性粘着シートを得ることはできない。加えて、グラビア印刷では塗工速度が大きいために乾燥時限が短く、そのため、たとえ要求される接着強度を発現し得る量の感熱性粘着剤エマルジョンを基材シート上に塗工することができたとしても、印刷後の巻き取り工程までに乾燥させることができないという問題がある。さらに、従来の感熱性粘着シートでは、感熱性粘着剤の層厚を小さくすると、加熱して粘着性を発現させて被着体に貼付した場合、貼付直後における接着力が不十分となり、瓶やPETボトルの充填工程や包装工程で感熱性粘着シートが剥がれる等の問題もある。

一方、インクジェット記録方式は、フルカラー化が容易であり、低騒音で印字品質に優れていることから、近年急速に普及しつつある。インクジェット記録には、安全性や記録適性の点から主に水系インクが使用され、ノズルから記録用シートに向けてインク小滴を飛翔させることにより記録が行われる。このため、記録用シートは速やかにインクを吸収することが要求される。すなわち、インク吸収性の低い記録用シートでは、記録終了後もインクが記録用シートの表面に長時間残り、装置の一部への接触、取扱者の接触や、記録用シートの重ね合わせにより、記録部分が汚れる。また、高密度画像部では、多量に供給されたインクが吸収されないまま混合して流れ出し、不鮮明な画像となる。さらに、記録用シートは、水に濡れた場合に記録画像が滲まないような耐水性も要求される。

一方、文字や記号、図柄等を記録した後、物品に貼付できるように、基材上にディレイドタック型粘着剤を含む粘着層を形成した記録用シートが開発されている。この記録用シートは、常温では非粘着性であるが、加熱によって粘着性が発現するため、剥離紙が不要で、しかも加熱という簡単な操作で容易に容器等に貼付することができるという利点を有している。

例えば、特開平 5-169798 号公報には、ポリエステルフィルムなどの光透過性基材フィルムの上に水性ディレイドタック型接着剤からなる粘着剤層を設け、該粘着剤層の表面に印刷又は印字が施されている粘着性印刷シートが開示されている。また、特開平 8-207426 号公報には、基材の一方の面に、エチレン-酢酸ビニル共重合体やアクリル樹脂などの熱可塑性樹脂、結晶性可塑剤及び粘着付与剤を含むインク受容層を設けたインクジェット記録用シートが開示されている。さらに、特開平 9-305117 号公報にも、基材上の少なくとも片面にインク受容層を設け、さらにインク受容層を設けた面と同一面に、固体可塑剤、エチレン-酢酸ビニル共重合体などの粘着剤及び粘着付与剤からなるディレイドタック層を設けたディレイドタック型粘着シートが開示されている。

しかし、これら従来のディレイドタック型の粘着剤層を設けた記録用シートは、インクの吸収性が低く、印字性が劣るという欠点を有する。また、インク吸収層を兼ねる粘着剤層を構成する熱可塑性樹脂（粘着剤）として一般的なアクリル系樹脂を用いた場合には、接着力は高いものの、耐ブロッキング性に乏しい。また、前記熱可塑性樹脂（粘着剤）としてエチレン-酢酸ビニル共重合体を用いた場合には、耐ブロッキング性に優れるものの、インク吸収性及び接着強度が低いという問題がある。

また、片面に文字や記号、図柄等を記録可能なインク吸収層を有し、他面に、物品（例えば、上質紙、コート紙、プラスチックフィルム、ガラス、金属など）に貼付できるように、ホットメルト型粘着剤やディレイドタック型粘着剤からなる粘着剤層を形成した記録用シートが知られている。

例えば、特開平 9 - 1 4 6 4 6 2 号公報には、支持体の片面にインク受容層を有し、他面に、（１）合成ゴム等をベースとしたホットメルト型粘着剤からなるホットメルト層、又は（２）アクリル系樹脂などの熱可塑性樹脂、ジシクロヘキシルフタレートなどの固体可塑剤を含有するディレイドタック層を設けた加熱接着型記録用紙が開示されている。このような記録用紙、特にディレイドタック層を設けた記録用紙は、常温では非粘着性であるが、加熱によって粘着性が発現するため、剥離紙が不要で、しかも加熱という簡単な操作で容易に物品に貼付することができるという利点を有している。

しかし、合成ゴム等をベースとしたホットメルト型粘着剤からなるホットメルト層を設けた記録用シートや、固体可塑剤としてジシクロヘキシルフタレートなどを含むディレイドタック層を設けた記録用シートでは、複数のシートを重ねたまま、例えば夏場の高温下で長期間保存すると、シート同士が互いに付着するいわゆるブロッキング現象が起きる。そのため、このようなブロッキングを防止する保冷設備が必要になるという問題点がある。

また、例えばジシクロヘキシルフタレートを固体可塑剤とするディレイドタック層を設ける場合には、熱可塑性樹脂及び固体可塑剤を含む塗布液を塗布し、乾燥する際、固体可塑剤が溶融して粘着性が発現しないように、例えば 4 5℃以下の低温下で行う必要がある。このため、記録用シートの生産性が低下するという問題点がある。

一方、瓶、ペットボトル、缶等の容器などに貼付するラベルとして、熱収縮性フィルム上に接着剤層を設け、接着剤と前記フィルムの熱収縮とにより被着体に強固に固定するシュリンクラベルが開発されている。例えば、特開昭62-227182号公報には、シュリンクフィルム上に、
5 隠蔽層とポリアミド樹脂を主成分とする接着剤層とが順次形成された印刷済容器用シュリンクラベルが開示されている。また、特開平4-311432号公報には、少なくとも一方向に加熱収縮性を有し、その片面に、絵柄インキ層、アンカー樹脂層、金属蒸着層、感熱接着剤層が順次積層されたフィルムを筒状にしたボトル用シュリンクラベルが開示
10 されている。しかし、これらの公報に記載のラベルでは、接着性を発現するのに180～280℃程度の高温を必要とする。

一方、前記のように、比較的低温下で被着体に貼着できるラベルとして、ディレイドタックラベルと称されるものが知られている。上記シュリンクラベルの接着剤層をこのようなディレイドタック層で構成すると
15 、比較的低い温度で容器等に強固に貼着できる。しかし、ディレイドタック層に含有させる固体可塑剤として従来のジシクロヘキシルフタレートなどを用いる場合には、ラベルは一旦は容器等に貼着できるものの、短期間のうちに接着強度が低下してラベルと被着体との間に間隙が生じたり、ラベルが落下しやすくなると共に、透明性が低下して印刷部が見
20 えにくくなったり、見栄えが悪くなるという問題がある。

また、近年、コーティング剤の分野において、環境問題の観点から、有機溶剤系から水系への変換が行われつつある。しかしながら、従来の水系コーティング剤は、架橋性官能基を有しないため、塗膜の耐水性、耐溶剤性、密着性、耐候性が有機溶媒系コーティング剤に比べて劣ると
25 という欠点を有していた。また、水系コーティング剤においても、メンテナンスフリーの観点から耐汚染性が要求されるようになってきている。

そこで、架橋性官能基を有する水系コーティング剤として、加水分解性シリル基の一種であるアルコキシシリル基を有する樹脂をエマルション化した樹脂組成物を用いた水系コーティング剤が提案された（例えば、特開平 3 - 2 1 6 1 0 号公報等参照）。このような水系樹脂組成物の採用により、耐水性、耐溶剤性及び密着性が改善された水系コーティング剤が得られるようになったが、耐候性及び耐汚染性についてはまだ十分ではなかった。

塗膜の耐候性及び耐汚染性を向上させる方法として、樹脂中にポリジメチルシロキサン構造を有する重合性不飽和単量体を共重合させる手段が知られている。しかしながら、通常の乳化重合系で合成を行うと反応性のポリジメチルシロキサンの重合性が他のモノマーに比べて小さいため、乳化重合時に多量の凝集物を生じ、また、安定に樹脂組成物を得ようとするすると反応性のポリジメチルシロキサンの使用量を少なくせざるをえず、期待した耐候性、耐汚染性が得られない。

一方、珪酸カルシウム板、ALC板、フレキシブルボード、石膏スラグパーライト、木片セメント板、プレキャストコンクリート板などの窯業系サイディング基材や、モルタル、コンクリート基材等の無機質系多孔質基材は、耐久性向上及び美観のために通常表面塗装が施される。

この塗装に際しては、塗料を直接基材へ塗布すると基材への付着性が不良となるので、基材に下塗り塗装を施す。従って、この目的に用いられるプライマーには、耐水性、耐候性、使用時までの保存安定性等に優れることはもちろん、基材及び上塗り塗料双方との密着性が良好であることが必要である。

このような目的のプライマーとして、従来より、水溶性珪酸塩と合成樹脂とを含む水性樹脂組成物が知られている。

例えば、特開昭 6 1 - 2 3 8 8 6 0 号公報には、式 $M_2O \cdot x SiO_2$

(Mはアルカリ金属、xは2.0～4.5の値)で表される水溶性珪酸塩と、アクリル系合成樹脂エマルジョン及び／又は水性液とを含む組成物が記載されており、アクリル樹脂としては、アクリル酸エステル共重合体、スチレン・アクリル酸エステル共重合体等が記載されている。

5 また、特開平7-102241号公報には、アクリルエマルジョン樹脂と式 $Li_2O \cdot nSiO_2$ (nは3～8の値)で示される珪酸リチウムとを含む組成物が記載されている。同号公報の実施例によれば、アクリル樹脂として、メチルメタクリレート／ブチルアクリレート共重合体が用いられている。

10 また、特開平2-308887号公報には、カルボキシシル基及びアルコキシシリル基を有するビニル共重合体のエマルジョン(A)と珪酸リチウム(B)とを、固形分重量比で(A):(B)=40:60～90:10の割合で含む組成物が記載されている。

15 しかしながら、これら公報記載の組成物では、いずれも使用時までの保存安定性が悪く、多孔質基材との密着性が不十分であるという問題があった。

発明の開示

20 従って、本発明の目的は、耐ブロッキング性に優れた感熱性粘着剤及び感熱性粘着シートを提供することにある。

本発明の他の目的は、塗工後、より高い温度で加熱乾燥を行うことができ、しかも、長期間保存する場合にもブロッキングが生じない熱可塑性樹脂組成物、該組成物を用いた感熱性粘着剤及び感熱性粘着シートを提供することにある。

25 本発明のさらに他の目的は、基材上に塗工して感熱性粘着シートを製造する際、より高い温度で加熱乾燥を行うことができるとともに、接着

性が高く、しかも耐ブロッキング性に優れる熱可塑性樹脂組成物及び感熱性粘着剤を提供することにある。本発明の他の目的は、生産性が高く、接着性に優れ、しかも長期間保存してもブロッキングが生じない感熱性粘着シートとその製造方法を提供することにある。

- 5 本発明の他の目的は、基材上に塗工して感熱性粘着シートを製造する際、より高い温度で加熱乾燥を行うことができるとともに、高い接着性及び透明性を長期間持続でき、しかも耐ブロッキング性に優れる熱可塑性樹脂組成物及び感熱性粘着剤を提供することにある。本発明の他の目的は、生産性が高く、接着性と透明性及びこれらの持続性に優れ、しかも
- 10 も長期間保存してもブロッキングが生じない感熱性粘着シートとその製造方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、自然環境に対して悪影響を及ぼさない熱可塑性樹脂組成物、感熱性粘着剤及び感熱性粘着シートを提供することにある。

- 15 本発明のさらに他の目的は、接着力、保持力及び耐水性に優れた感熱性粘着剤、感熱性粘着シート及びその製造法を提供することにある。

- 本発明の他の目的は、実用上十分な接着強度を有しているとともに、熱水、スチーム、水性溶媒等を使用することなく、手によって容易に剥離、除去できる感熱性粘着剤、感熱性粘着シート及びその製造方法を提供することにある。本発明の他の目的は、貼付してから所定期間経過した後においても、被着体に粘着剤層を残存させることなく、しかも容易に剥離することができる感熱性粘着剤、感熱性粘着シート及びその製造方法を提供することにある。
- 20

- 本発明のさらに他の目的は、少ない感熱性粘着剤の塗工量で十分な接着力を発現し得て、しかも被着体に貼付した直後においても十分な接着力を発現し得る感熱性粘着シートを提供することにある。
- 25

本発明の他の目的は、インクの吸収性、印字性に優れ、しかも熱で活性化することにより十分な接着力が発現する記録用シートとその製造方法を提供することにある。本発明の他の目的は、さらに耐ブロッキング性に優れた記録用シートとその製造方法を提供することにある。

- 5 本発明のさらに他の目的は、基材の片面にインク吸収層、他面にディレイドタック層が形成された記録用シートであって、生産性が高く、接着性に優れ、しかも高い耐ブロッキング性を有する記録用シートを提供することにある。本発明の他の目的は、基材の片面にインク吸収層、他面にディレイドタック層が形成された記録用シートであって、インクの
- 10 吸収性、印字性及び耐水性に優れると共に、熱で活性化することにより十分な接着力が発現し、しかも耐ブロッキング性に優れる記録用シートを提供することにある。

- 本発明の他の目的は、容器等に簡易な手段で強固に固定できると共に、高い接着性及び透明性を長期間持続できるシュリンクラベルを提供す
- 15 ることにある。

- 本発明のさらに他の目的は、アルコキシシリル基等の加水分解性シリル基を有する樹脂を含む水系コーティング剤の優れた耐水性、耐溶剤性及び基材への密着性を維持しつつ、その耐候性及び耐汚染性が向上された水系樹脂組成物及びこれを用いた水系コーティング剤を提供すること
- 20 にある。

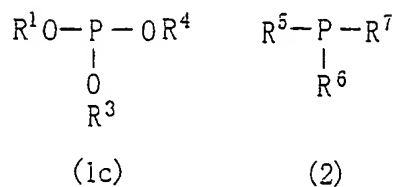
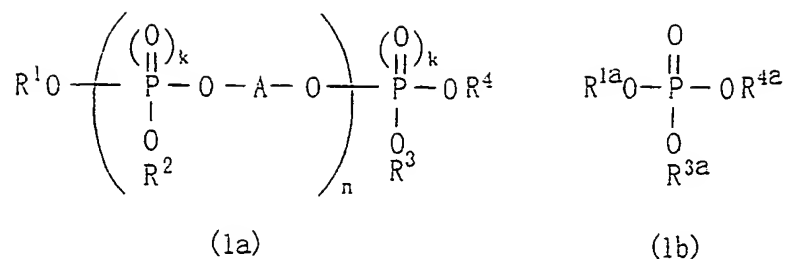
本発明の他の目的は、耐水性、耐候性、使用時までの保存安定性等に優れ、且つ多孔質基材及び上塗り塗料双方との密着性にも優れる水性塗料組成物を提供することにある。

- 本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、（１）特定の固体可塑剤を用いると、熱可塑性樹脂の可塑化が起こり始める温度
- 25 を高めることができ、しかもラベルの貼付を行う温度では粘着性が発現

されること、(2) 特定の固体可塑剤を2種以上併用すると、熱可塑性樹脂の可塑化が起こり始める温度を高めることができ、ラベル貼付を行う温度では十分に粘着性が発現されるだけでなく、高い接着性と透明性を長期間保持できること、(3) 固体可塑剤として、ラットに特定量投与した場合に精巢に対して組織学的な変化をもたらさない特定化合物を用いるとヒトに対する安全性の面で極めて有益であること、(4) 特定の熱可塑性樹脂を用いると、接着力や保持力だけでなく耐水性をも著しく向上できること、(5) 感熱性粘着剤の構成成分として特定範囲の重量平均分子量を有する熱可塑性樹脂を用いると、粘着シートとした場合、加熱時の粘着性に優れると共に、所定の役割を果たした後は、手でもって容易に剥離除去できること、(6) 固体可塑剤の融点と、水性感熱性粘着剤を基材シート上において所定条件で加熱することにより形成される感熱性粘着剤層における固体可塑剤の融点との差(融点降下)が一定範囲内にあれば、比較的溫度の上がりやすい場所で保存してもブロッキングが生じないこと、(7) 加熱により粘着性を発現させた感熱性粘着シートを被着体に貼付し、その後6ヶ月経過時点における接着力が特定の範囲となる感熱性粘着シートでは、熱水等を使用することなく、また被着体に粘着剤層を残存させることなく、しかも貼付してから所定期間経過した後においても容易に剥離できること、(8) 感熱性粘着剤の塗工量を 5 g/m^2 とし、且つ感熱性粘着シートを加熱し粘着性を発現させて被着体に貼付したときの接着力を一定値以上となる感熱性粘着シートでは、少ない感熱性粘着剤の塗工量で、しかも被着体に貼付した直後においても十分な接着力が発現すること、(9) インク吸収層を特定のアクリル系重合体と固体可塑剤とで構成すると、インクの吸収性、印字性に優れるだけでなく、高い接着力が得られること、(10) 基材の片面にインク吸収層、他面にディレイドタック層が形成された記録用シ

ートにおいて、ディレイドタック層を構成する固体可塑剤として特定の物質を用いると、耐ブロッキング性が著しく向上すること、(11) シュリンクラベルの接着剤層を特定の固体可塑剤を2種以上含むディレイドタック層で構成すると容器等に簡易に貼着、固定できるだけでなく、高い接着性と透明性を長期間保持できること、(12) 加水分解性シリル基を有する重合性不飽和単量体、少なくとも1種類のイオン形成性基を有する重合性不飽和単量体、その他の重合性不飽和単量体及びポリジメチルシロキサン構造を有する重合性不飽和単量体を用い、それらを溶液重合し、得られた樹脂溶液に水を添加してエマルション化すると、耐水性、耐溶剤性及び密着性を維持しつつ、耐候性及び耐汚染性が向上された水系樹脂組成物が得られること、及び(13) 特定構造の重合性不飽和単量体及び／又は多価エポキシ化合物とその他の重合性不飽和単量体との共重合体をコア成分に含有し、カルボキシル基含有不飽和単量体とその他の重合性不飽和単量体との共重合体をシェル成分に含有するコア／シェル型水性エマルションを用いると、耐水性、耐候性、使用時までの保存安定性に優れるだけでなく、多孔質基材及び上塗り塗料双方との密着性も向上することを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、熱可塑性樹脂及び固体可塑剤を含有する熱可塑性樹脂組成物であって、前記固体可塑剤が、(i) (A) (A1) 1若しくは複数のアルキル基で置換され且つ置換基の炭素数の合計が3以上である置換シクロヘキサン環若しくは置換シクロヘキセン環を有するアルコール又は(A2) 6員炭素環を少なくとも含む橋かけ環を有するアルコールと(B) 多塩基酸との多エステル化合物、(ii a) 融点55～100℃のリン化合物、又は下記式(1a)、(1b)、(1c)若しくは(2)

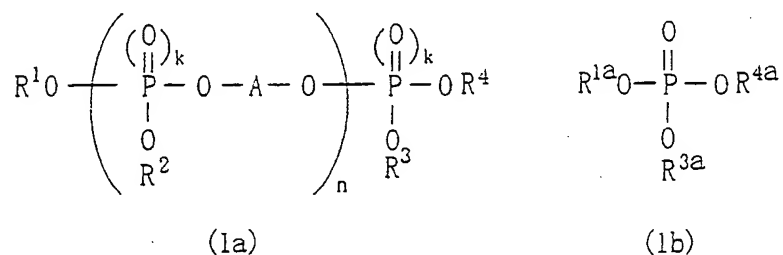


(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^{1a} 、 R^{3a} 、 R^{4a} 、 R^5 、 R^6 、 R^7 はそれぞれ炭化水素基又は複素環式基を示し、 A は2価の炭化水素基又は複素環式基を示し、 k は0又は1を示し、 n は1～3の整数を示す。但し、 R^{1a} 、 R^{3a} 及び R^{4a} は同時にフェニル基又は4-*t*-ブチルフェニル基ではない。式(1a)における R^1 と R^2 と A 、 R^3 と R^4 と A 、式(1b)における R^{1a} と R^{3a} と R^{4a} 、式(1c)における R^1 と R^3 と R^4 、式(2)における R^5 と R^6 と R^7 は、それぞれ2以上の基が互いに結合してリン原子を含む環を形成していてもよい)

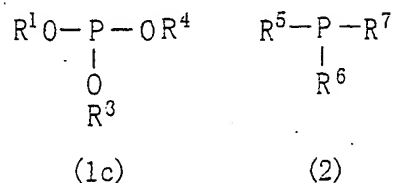
で表されるリン化合物、及び (iii a) (C) (C1) ベンゼン環がアルキル基で置換されていてもよいハイドロキノン若しくはレゾルシノール又は (C2) ベンゼン環がアルキル基で置換されたカテコールと (D) 有機一塩基酸とのジエステル化合物の3種の化合物群から選択された少なくとも1種の化合物であることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物（以下、「熱可塑性樹脂組成物1」と称する場合がある）を提供する。

本発明は、また、熱可塑性樹脂及び固体可塑剤を含有する熱可塑性樹脂組成物であって、前記固体可塑剤が、(i) (A) (A1) 1若しくは

複数のアルキル基で置換され且つ置換基の炭素数の合計が3以上である置換シクロヘキサン環若しくは置換シクロヘキセン環を有するアルコール又は(A2) 6員炭素環を少なくとも含む橋かけ環を有するアルコールと(B) 多塩基酸との多エステル化合物、(ii a) 融点55～100℃のリン化合物、又は下記式(1a)、(1b)、(1c)若しくは(2)



10



15

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^{1a} 、 R^{3a} 、 R^{4a} 、 R^5 、 R^6 、 R^7 はそれぞれ炭化水素基又は複素環式基を示し、Aは2価の炭化水素基又は複素環式基を示し、kは0又は1を示し、nは1～3の整数を示す。但し、 R^{1a} 、 R^{3a} 及び R^{4a} は同時にフェニル基又は4-tert-ブチルフェニル基ではない。式(1a)における R^1 と R^2 とA、 R^3 と R^4 とA、式(1b)における R^{1a} と R^{3a} と R^{4a} 、式(1c)における R^1 と R^3 と R^4 、式(2)における R^5 と R^6 と R^7 は、それぞれ2以上の基が互いに結合してリン原子を含む環を形成していてもよい)

で表されるリン化合物、(iii) ジオキシベンゼン誘導体、及び(iv) ジシクロヘキシルフタレータの4種の化合物群のうち少なくとも2種の化合物群に含まれる化合物の組み合わせにより構成されていることを特

25

徴とする熱可塑性樹脂組成物（以下、「熱可塑性樹脂組成物 2」と称する場合がある）を提供する。

本発明は、また、熱可塑性樹脂及び固体可塑剤を含有する熱可塑性樹脂組成物であって、前記固体可塑剤が、(i) (A) (A1) 1 若しくは
5 複数のアルキル基で置換され且つ置換基の炭素数の合計が 3 以上である置換シクロヘキサン環若しくは置換シクロヘキセン環を有するアルコール又は (A2) 6 員炭素環を少なくとも含む橋かけ環を有するアルコールと (B) 多塩基酸との多エステル化合物と、(ii) リン化合物との組み合わせにより構成されていることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物（以下、「熱可塑性樹脂組成物 3」と称する場合がある）を提供する。
10

本発明は、さらに、熱可塑性樹脂及び固体可塑剤を含有する熱可塑性樹脂組成物であって、前記固体可塑剤が、ラットに 1 0 0 0 m g / k g の用量で 7 日間連続経口投与したときにラットの精巢組織に対して組織学的な変化をもたらしなない多塩基酸多エステル化合物であることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物（以下、「熱可塑性樹脂組成物 4」と称する場合がある）を提供する。
15

本発明は、さらにまた、ガラス転移温度が -10°C ~ 25°C の熱可塑性樹脂及び固体可塑剤を含有し、且つ前記熱可塑性樹脂が水に分散した水性の熱可塑性樹脂組成物であって、前記固体可塑剤がリン化合物であることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物（以下、「熱可塑性樹脂組成物 5」と称する場合がある）を提供する。
20

本発明は、また、上記の熱可塑性樹脂組成物 1、2、3、4 又は 5 を含有する感熱性粘着剤（以下、「感熱性粘着剤 1」と称する場合がある）を提供する。

25 本発明は、さらに、熱可塑性樹脂及び固体可塑剤を含有する感熱性粘着剤であって、前記熱可塑性樹脂がエポキシ化合物 (E) と、重合性不

飽和化合物の重合体（F）とで構成されている感熱性粘着剤（以下、「感熱性粘着剤 2」と称する場合がある）を提供する。

本発明は、さらにまた、熱可塑性樹脂及び固体可塑剤を含有する感熱性粘着剤であって、前記熱可塑性樹脂が加水分解性シリル基を含有する
5 重合性不飽和単量体の重合体である感熱性粘着剤（以下、「感熱性粘着剤 3」と称する場合がある）を提供する。

本発明は、また、熱可塑性樹脂及び固体可塑剤を含有する感熱性粘着剤であって、前記熱可塑性樹脂の重量平均分子量（M_w）が 10 万～50 万である感熱性粘着剤（以下、「感熱性粘着剤 4」と称する場合があ
10 る）を提供する。

本発明は、さらに、熱可塑性樹脂、粘着付与剤及び固体可塑剤を含有する水性感熱性粘着剤であって、前記固体可塑剤の融点に対する、前記水性感熱性粘着剤を基材シート上において 40℃で 2 分間加熱することにより形成される感熱性粘着剤層における固体可塑剤の融点降下が 3℃
15 未満であることを特徴とする水性感熱性粘着剤（以下、「感熱性粘着剤 5」と称する場合がある）を提供する。

本発明は、さらにまた、基材シートの少なくとも一方の面に、上記の感熱性粘着剤 1、2、3、4 又は 5 で構成された粘着剤層が設けられている感熱性粘着シート（以下、「感熱性粘着シート 1」と称する場合が
20 ある）を提供する。

本発明は、また、基材の少なくとも一方の面に、上記の感熱性粘着剤 1、2、3、4 又は 5 を塗工して粘着剤層を設ける感熱性粘着シートの製造方法を提供する。

本発明は、さらに、熱可塑性樹脂、粘着付与剤及び固体可塑剤を含有
25 する感熱性粘着剤層を基材シートの少なくとも一方の面に形成してなる感熱性粘着シートであって、該感熱性粘着シートを加熱して粘着性を発

現させた後に被着体に貼付した場合の貼付から6ヶ月経過時点における接着力が、 $100\text{ gf}/25\text{ mm}$ 以上 $600\text{ gf}/25\text{ mm}$ 未満であることを特徴とする感熱性粘着シート（以下、「感熱性粘着シート2」と称する場合がある）を提供する。

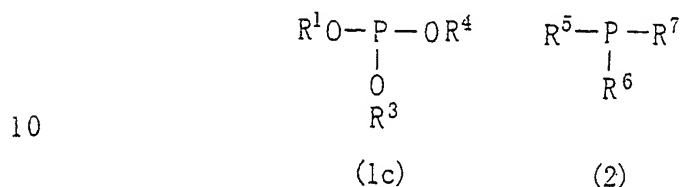
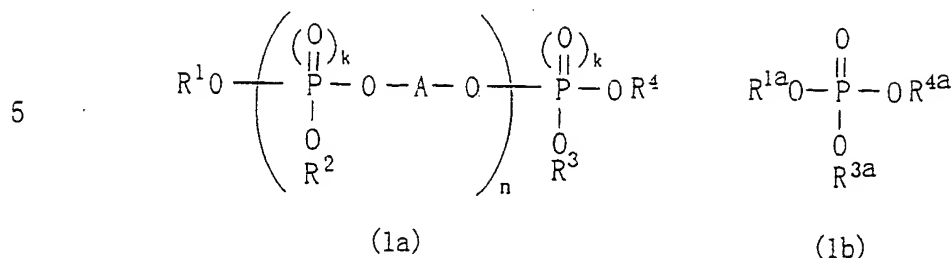
- 5 本発明は、さらにまた、熱可塑性樹脂、粘着付与剤及び固体可塑剤を含有する感熱性粘着剤層を基材シートの少なくとも一方の面に形成してなる感熱性粘着シートであって、前記感熱性粘着剤の塗工量が $5\text{ g}/\text{m}^2$ 未満であり、かつ前記感熱性粘着シートを加熱し粘着性を発現させて被着体に貼付したときの接着力が $100\text{ gf}/25\text{ mm}$ 以上であることを特徴とする感熱性粘着シート（以下、「感熱性粘着シート3」と称する場合がある）を提供する。
- 10

- 本発明は、また、基材の少なくとも一方の面に、構成単量体として親水性単量体を5～50モル%含むアクリル系重合体と、固体可塑剤とで構成されたインク吸収層が形成されている記録用シート（以下、「記録用シート1」と称する場合がある）を提供する。
- 15

本発明は、さらに、基材の少なくとも一方の面に、構成単量体として親水性単量体を5～50モル%含むアクリル系重合体と、固体可塑剤とで構成されたインク吸収層を形成する記録用シートの製造方法を提供する。

- 20 本発明は、さらにまた、基材の片面に少なくとも1層のインク吸収層が形成され、他面に固体可塑剤、熱可塑性樹脂及び粘着付与剤からなるディレイドタック層が形成された記録用シートであって、固体可塑剤が、（i）（A）（A1）1若しくは複数のアルキル基で置換され且つ置換基の炭素数の合計が3以上である置換シクロヘキサン環若しくは置換シクロヘキセン環を有するアルコール又は（A2）6員炭素環を少なくとも含む橋かけ環を有するアルコールと（B）多塩基酸との多エステル化合
- 25

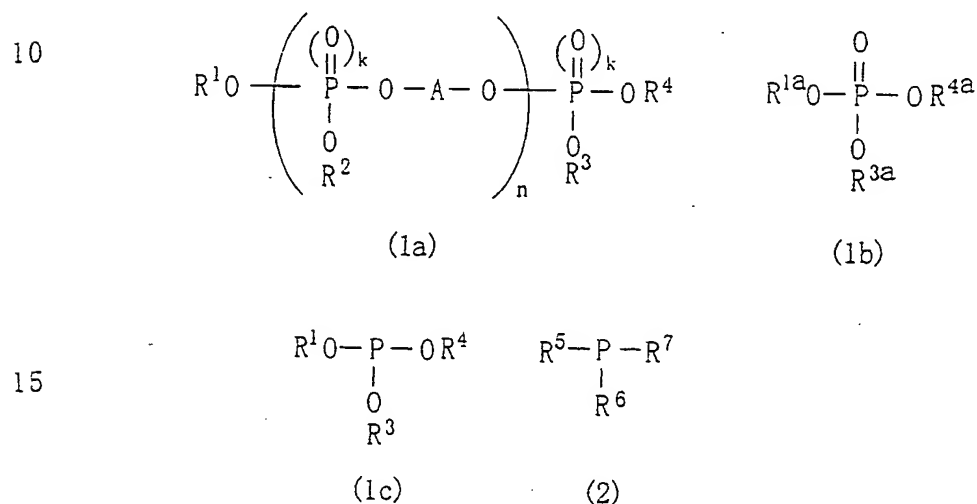
物、(iia) 融点 55 ~ 100 °C のリン化合物、又は下記式 (1a)、(1b)、(1c) 若しくは (2)



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^{1a} 、 R^{3a} 、 R^{4a} 、 R^5 、 R^6 、 R^7 はそれぞれ炭化水素基又は複素環式基を示し、 A は2価の炭化水素基又は複素環式基を示し、 k は0又は1を示し、 n は1 ~ 3の整数を示す。但し、 R^{1a} 、 R^{3a} 及び R^{4a} は同時にフェニル基又は4-tert-ブチルフェニル基ではない。式(1a)における R^1 と R^2 と A 、 R^3 と R^4 と A 、式(1b)における R^{1a} と R^{3a} と R^{4a} 、式(1c)における R^1 と R^3 と R^4 、式(2)における R^5 と R^6 と R^7 は、それぞれ2以上の基が互いに結合してリン原子を含む環を形成していてもよい)

で表されるリン化合物、及び(iia) (C) (C1) ベンゼン環がアルキル基で置換されていてもよいハイドロキノン若しくはレゾルシノール又は(C2) ベンゼン環がアルキル基で置換されたカテコールと(D) 有機塩基酸とのジエステル化合物の3種の化合物群から選択された少なくとも1種の化合物である記録用シート(以下、「記録用シート2」と称する場合がある)を提供する。

本発明は、また、シュリンクフィルム上に、熱可塑性樹脂、固体可塑剤及び粘着付与剤からなるディレイドタック層が形成されたシュリンクラベルであって、前記固体可塑剤が、(i) (A) (A1) 1若しくは複数のアルキル基で置換され且つ置換基の炭素数の合計が3以上である置換シクロヘキサン環若しくは置換シクロヘキセン環を有するアルコール又は (A2) 6員炭素環を少なくとも含む橋かけ環を有するアルコールと (B) 多塩基酸との多エステル化合物、(iia) 融点55～100℃のリン化合物、又は下記式(1a)、(1b)、(1c)若しくは(2)



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^{1a} 、 R^{3a} 、 R^{4a} 、 R^5 、 R^6 、 R^7 はそれぞれ炭化水素基又は複素環式基を示し、Aは2価の炭化水素基又は複素環式基を示し、kは0又は1を示し、nは1～3の整数を示す。但し、 R^{1a} 、 R^{3a} 及び R^{4a} は同時にフェニル基又は4-tert-ブチルフェニル基ではない。式(1a)における R^1 と R^2 とA、 R^3 と R^4 とA、式(1b)における R^{1a} と R^{3a} と R^{4a} 、式(1c)における R^1 と R^3 と R^4 、式(2)における R^5 と R^6 と R^7 は、それぞれ2以上の基が互いに結合してリン原子を含む環を形成していてもよい)

で表されるリン化合物、(iii a) (C) (C1) ベンゼン環がアルキル基で置換されていてもよいハイドロキノン若しくはレゾルシノール又は (C2) ベンゼン環がアルキル基で置換されたカテコールと (D) 有機塩基酸とのジエステル化合物、及び (iv) ジシクロヘキシルフタレート
 5 の4種の化合物群のうち少なくとも2種の化合物群に含まれる化合物の組み合わせにより構成されているシュリンクラベルを提供する。

本発明は、さらに、加水分解性シリル基を有する重合性不飽和単量体 (G) 0.5～50重量%と、少なくとも一種のイオン形成性基を有する重合性不飽和単量体 (H) 1～20重量%と、ポリジメチルシロキサン構造を有する重合性不飽和単量体 (I) 1～40重量%と、その他の
 10 重合性不飽和単量体 (J) {100 - ((G) + (H) + (I) の総和)} 重量%とを溶液重合し、得られた樹脂溶液に水を添加してエマルジョン化することにより得られる水系樹脂組成物を提供する。

本発明は、さらにまた、上記の水系樹脂組成物を用いた水系コーティング剤を提供する。
 15

本発明は、また、コア成分が、一般式 (XXXI)



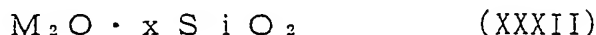
(式中、 R^{31} は水素原子又はメチル基を示し、 R^{32} はエポキシ基又はエポキシ基等価体を有する置換アルキル基を示す)

20 で表される重合性不飽和単量体 (K) 及び／又は分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有する多価エポキシ化合物 (L) 5～50重量%と、前記重合性不飽和単量体 (K) 及び／又は多価エポキシ化合物 (L) と共重合可能なその他の重合性不飽和単量体 (M) 95～50重量%との共重合体からなり、

25 シェル成分が、カルボキシル基を有する重合性不飽和単量体 (N) 2～50重量%と、前記カルボキシル基含有不飽和単量体 (N) と共重合

可能なその他の重合性不飽和単量体 (M) 98～50重量%との共重合体からなるコア／シェル型水性エマルション (O) と、

一般式 (XXXII)



- 5 (式中、Mは周期律表第I A族に属するアルカリ金属を示し、xは2.0～7.5の値を示す)

で表される水溶性珪酸塩 (P) とを、

固形分重量比で、(O) : (P) = 10 : 1～1 : 10の配合割合で含む水性塗料組成物を提供する。

- 10 なお、本明細書において、「アクリル系」単量体と「メタクリル系」単量体とを「(メタ)アクリル系」単量体として総称する。

発明を実施するための最良の形態

[熱可塑性樹脂組成物及び感熱性粘着剤1]

- 15 本発明の熱可塑性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂と固体可塑剤とを含有している。

- 前記熱可塑性樹脂としては、例えば、(メタ)アクリル酸エステルの単独又は共重合体、スチレンー(メタ)アクリル酸エステル共重合体、酢酸ビニルー(メタ)アクリル酸エステル共重合体、エチレンー(メタ)アクリル酸エステル共重合体、エチレンー(メタ)アクリル酸共重合体、(メタ)アクリル酸エステルー(メタ)アクリル酸共重合体、スチレンーアクリロニトリルー(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレンー(メタ)アクリル酸エステルー(メタ)アクリル酸共重合体、スチレンーアクリロニトリルー(メタ)アクリル酸エステルー(メタ)アクリル酸共重合体、エチレンー酢酸ビニルー(メタ)アクリル酸エステル共重合体、ビニルピロリドンー(メタ)アクリル酸エステル共重合体
- 20
- 25

、スチレンーブタジエンー（メタ）アクリル酸共重合体などの（メタ）アクリル酸又はそのエステルを単量体として含むアクリル系重合体；酢酸ビニル樹脂、エチレンー酢酸ビニル共重合体などの酢酸ビニルを単量体として含む酢酸ビニル系重合体；スチレンーブタジエン共重合体、イソブチレン樹脂、イソブチレンーイソプレン共重合体、ブタジエン樹脂、スチレンーイソプレン共重合体、アクリロニトリルーブタジエン共重合体などの合成ゴム；天然ゴム；エチレンー塩化ビニル共重合体、塩化ビニルー塩化ビニリデン共重合体、ビニルピロリドンースチレン共重合体、塩素化プロピレン樹脂、ウレタン樹脂、エチルセルロースなどが挙げられる。これらの熱可塑性樹脂は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

好ましい熱可塑性樹脂には、アクリル系重合体〔例えば、（メタ）アクリル酸エステルを単量体として含むアクリル系共重合体〕、酢酸ビニル系重合体、合成ゴム、天然ゴムなどが含まれる。前記アクリル系重合体の中でも、特に、アクリル酸エステルーメタクリル酸エステル共重合体（例えば、アクリル酸 C_{2-10} アルキルエステルーメタクリル酸 C_{1-4} アルキルエステル共重合体）、アクリル酸エステルーメタクリル酸エステルー（メタ）アクリル酸共重合体（例えば、アクリル酸 C_{2-10} アルキルエステルーメタクリル酸 C_{1-4} アルキルエステルー（メタ）アクリル酸共重合体）、アクリル酸エステルースチレンー（メタ）アクリル酸共重合体（例えば、アクリル酸 C_{2-10} アルキルエステルースチレンー（メタ）アクリル酸共重合体）等のアクリル酸エステル（例えば、アクリル酸 C_{2-10} アルキルエステル）とメタクリル酸エステル（例えば、メタクリル酸 C_{1-4} アルキルエステル）又はスチレンとをコモノマーとして含むアクリル系共重合体などが好ましい。

熱可塑性樹脂のガラス転移温度（ T_g ）は、被着物の種類等を考慮し

、シュリンクラベルとした場合の接着性や耐ブロッキング性を損なわない範囲で適宜選択でき、通常、 $-10 \sim 70^{\circ}\text{C}$ 程度である。前記ガラス転移温度が -10°C 未満の場合には耐ブロッキング性が低下しやすい。また、前記ガラス転移温度が高すぎると、接着性が低下しやすくなる。

- 5 なお、例えば、固体可塑剤がリン化合物などである場合、熱可塑性樹脂のガラス転移温度 (T_g) は、好ましくは $-10^{\circ}\text{C} \sim 25^{\circ}\text{C}$ 程度、さらに好ましくは $-5^{\circ}\text{C} \sim 20^{\circ}\text{C}$ 程度であり、特に好ましくは $0 \sim 15^{\circ}\text{C}$ 程度である。

- 本発明の熱可塑性樹脂組成物 1 では、固体可塑剤として、前記 (i)
10 多エステル化合物 (第 1 の化合物群)、(ii a) リン化合物 (第 2 の化合物群)、及び (iii a) ジエステル化合物 (第 3 の化合物群) の 3 種の化合物群から選択された少なくとも 1 種の化合物を用いる。

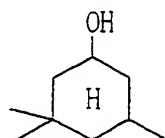
((i) 多エステル化合物)

- 前記多エステル化合物 (i) を構成するアルコール (A1) において、
15 シクロヘキサン環又はシクロヘキセン環の置換基であるアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル基などが挙げられる。好ましいアルキル基には、メチル、イソプロピル、t-ブチル基などの炭素数 1 ~ 6 (特に、炭素数 1 ~ 4) 程度のアルキル基が含まれる。

- 20 前記 (A1) 1 若しくは複数のアルキル基で置換され且つ置換基の炭素数の合計が 3 以上である置換シクロヘキサン環若しくは置換シクロヘキセン環を有するアルコールとしては、例えば、下記式 (I) ~ (VII) で表される置換シクロヘキサノール、(VIII) ~ (X) で表される置換シクロヘキセノール、(XI) ~ (XII) で表されるカルボニル基を有する置換シクロヘキサノール、(XIII) で表されるカルボニル基を有する
25 置換シクロヘキセノールなどが挙げられる。また、(A2) 6 員炭素環を

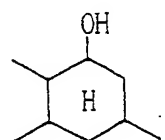
少なくとも含む橋かけ環を有するアルコールとしては、例えば、該 6 員炭素環を構成する炭素原子のうち隣接する炭素原子以外の 2 つの炭素原子間にアルキレン基が結合して橋を形成している橋かけ環を有するアルコール、例えば、(XIV)、(XV)、(XVI)、(XVIII) で表されるノルボルナン環を有するアルコール、(XVII)、(XIX) で表されるノルボルネン環を有するアルコール、(XX)、(XXI) で表されるアダマンタン環を有するアルコールなどが挙げられる。

10

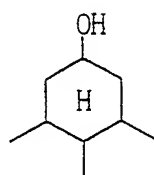


(I)

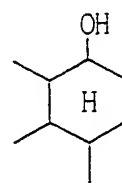
15



(II)

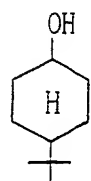


(III)

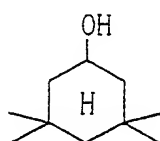


(IV)

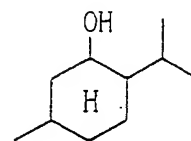
20



(V)

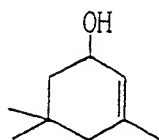


(VI)

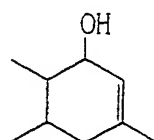


(VII)

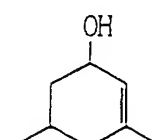
25



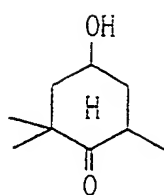
(VIII)



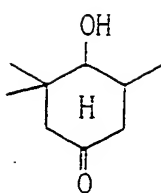
(IX)



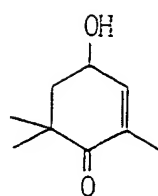
(X)



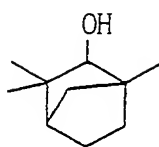
(X I)



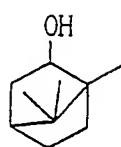
(X II)



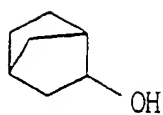
(X III)



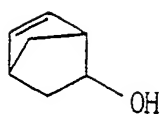
(X IV)



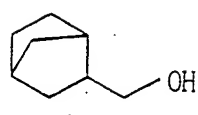
(X V)



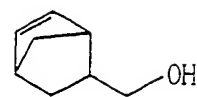
(X VI)



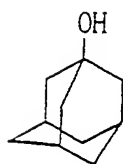
(X VII)



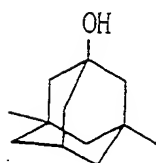
(X VIII)



(X IX)



(X X)

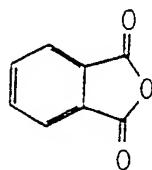


(X X I)

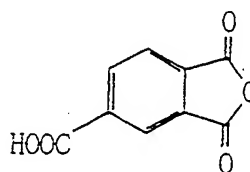
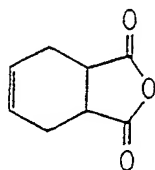
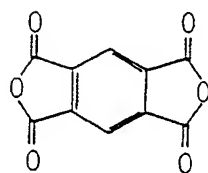
これらのアルコールの中でも、式 (I) ~ (VII) で表されるアルコールなどの (A11) 1 若しくは複数のアルキル基で置換され且つ置換基の炭素数の合計が 3 以上である置換シクロヘキサノール、式 (XVI)、(XVIII) など表されるノルボルナン環を有するアルコールや式 (XX)

5)、(XXI) など表されるアダマンタン環を有するアルコールなどの (A21) ヒドロキシル基又はヒドロキシメチル基が結合した 6 員飽和炭素環を少なくとも含む橋かけ環を有するアルコールが好ましい。特に、前記式 (I) で表される 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノールが、粘着性の発現温度及び耐ブロッキング性の観点から好ましい。

10 前記 (B) 多塩基酸には、多価カルボン酸、多価スルホン酸、多価ホスホン酸などが含まれる。多価カルボン酸としては、下記式

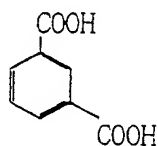
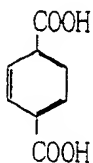


15



で表される酸無水物 (無水フタル酸、無水ピロメリット酸、シクロヘキセン-4, 5-ジカルボン酸無水物、無水トリメリット酸) に対応する

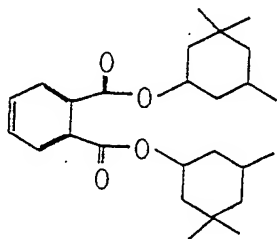
20 多価カルボン酸 (フタル酸、ピロメリット酸、シクロヘキセン-4, 5-ジカルボン酸、トリメリット酸) や、下記式



25

で表される多価カルボン酸（テレフタル酸、イソフタル酸）などが例示できる。上記式中、ベンゼン環には、メチル、エチル、イソプロピル、
 t-ブチル基などのアルキル基（例えば、C₁₋₄アルキル基）；フェニル、ナフテル基などのアリール基；メトキシ、エトキシ基などのアルコ
 5 キシ基（例えば、C₁₋₄アルコキシ基）；フッ素、塩素、臭素原子などのハロゲン原子などの置換基が置換していてもよい。

前記（A）アルコールと（B）多塩基酸とから得られる多エステル化合物（i）のなかでも、可塑化が起こり始める温度及び加熱時の粘着性の性能の観点から、式（I）で表される3，3，5-トリメチルシクロ
 10 ヘキサノールと無水フタル酸との反応により得られる下記式



で表されるビス（3，3，5-トリメチルシクロヘキシル）フタレートが特に好ましい。

なお、上記3，3，5-トリメチルシクロヘキサノールには、ヒドロ
 20 キシル基と5位のメチル基との立体的な位置関係により、シス体とトランス体の2つの幾何異性体が存在するが、本発明では、何れの異性体から得られる多エステル化合物も用いることができる。また、これらの異性体の混合物から得られる多エステル化合物を使用することもできる。
 例えば、前記ビス（3，3，5-トリメチルシクロヘキシル）フタレー
 25 トとして、ビス（トランス-3，3，5-トリメチルシクロヘキシル）フタレート、ビス（シス-3，3，5-トリメチルシクロヘキシル）フ

タレート、及びこれらの混合物の何れを使用してもよい。固体可塑剤としてビス(3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル)フタレートを用いる場合の上記トランス体とシス体の比率〔トランス体/シス体(重量比)〕は、可塑化開始温度等の点から、好ましくは0/100~40/60、さらに好ましくは0/100~15/85、特に好ましくは0/100~5/95程度であり、とりわけビス(シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル)フタレートを単独で用いるのが好ましい。

また、前記多エステル化合物(i)として、ビス(1-アダマンチル)イソフタレート(融点141℃)、ビス(3, 5-ジメチル-1-アダマンチル)イソフタレート(融点88℃)などのアダマンタン環にメチル基等のアルキル基(例えばC₁₋₄アルキル基など)を有していてもよいビス(1-アダマンチル)イソフタレート類; ビス(3, 5-ジメチル-1-アダマンチル)テレフタレート(融点176℃)などのアダマンタン環にメチル基等のアルキル基(例えばC₁₋₄アルキル基など)を1以上有するビス(1-アダマンチル)テレフタレート類; ビス(1-アダマンチル)フタレート、ビス(3, 5-ジメチル-1-アダマンチル)フタレートなどのアダマンタン環にメチル基等のアルキル基(例えばC₁₋₄アルキル基など)を有していてもよいビス(1-アダマンチル)フタレート類なども好ましい。

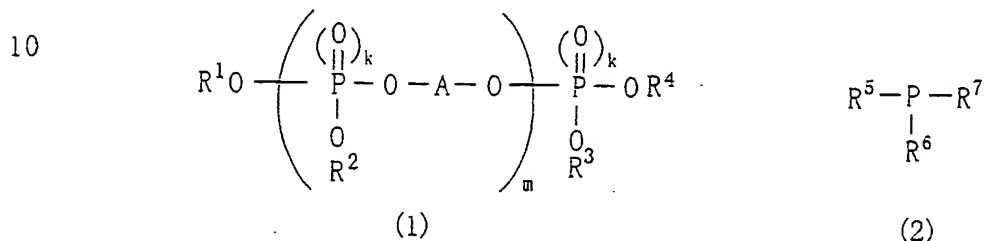
前記多エステル化合物(i)は、(A)アルコールと(B)多塩基酸又はその反応性誘導体(例えば、酸無水物、酸ハライド、活性エステルなど)から、公知乃至慣用のエステル化法に従って製造することができる。例えば、(A)アルコールと(B)多塩基酸とを、プロトン酸触媒の存在下、例えば、トルエンなどの溶媒中で反応させ、副生する水を除去することにより上記多エステル化合物(i)を得ることができる。

多エステル化合物(i)の融点は、好ましくは70~160℃程度で

ある。多エステル化合物の融点が70℃より低いと耐ブロッキング性が低下しやすく、また160℃を超えると、溶融するのに時間がかかり、生産性が低下したり、基材が変質したりするおそれがある。多エステル化合物(i)は1種又は2種以上混合して使用できる。

5 (ii a) リン化合物)

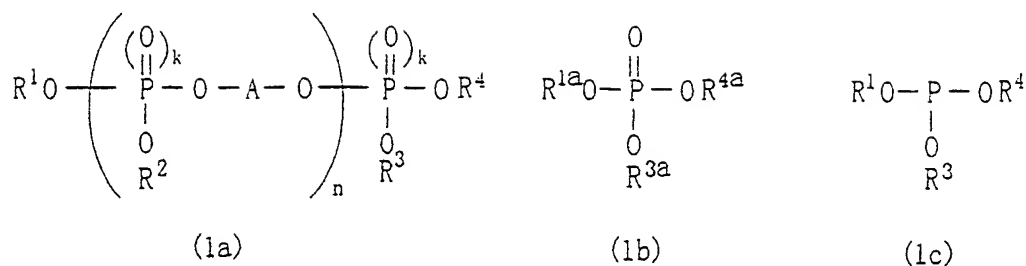
前記リン化合物(ii a)には、リン酸エステル類、亜リン酸エステル類、ホスフィン類などが含まれる。前記融点55～100℃のリン化合物としては、下記式(1)又は(2)



- 15 (式中、 $R^1 \sim R^7$ はそれぞれ炭化水素基又は複素環式基を示し、Aは2価の炭化水素基又は複素環式基を示し、kは0又は1を示し、mは0～3の整数を示す。 R^1 と R^2 とA($m=1 \sim 3$ のとき)、 R^3 と R^4 とA($m=1 \sim 3$ のとき)、 R^1 と R^3 と R^4 ($m=0$ のとき)、 R^5 と R^6 と R^7 は、それぞれ2以上の基が互いに結合してリン原子を含む環を形成して
- 20 いてもよい)

で表される化合物が挙げられる。

前記式(1)で表される化合物には、下記式(1a)、(1b)及び(1c)



5

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^{1a} 、 R^{3a} 、 R^{4a} 、 R^5 、 R^6 、 R^7 はそれぞれ炭化水素基又は複素環式基を示し、 A は2価の炭化水素基又は複素環式基を示し、 k は0又は1を示し、 n は1～3の整数を示す。但し、 R^{1a} 、 R^{3a} 及び R^{4a} は同時にフェニル基又は4-*t*-ブチルフェニル基ではない。式(1a)における R^1 と R^2 と A 、 R^3 と R^4 と A 、式(1b)における R^{1a} と R^{3a} と R^{4a} 、式(1c)における R^1 と R^3 と R^4 は、それぞれ2以上の基が互いに結合してリン原子を含む環を形成していてもよい)

10

で表される化合物が含まれる。

15

前記 $\text{R}^1 \sim \text{R}^7$ 、 R^{1a} 、 R^{3a} 、 R^{4a} における炭化水素基には、芳香族炭化水素基、脂環式炭化水素基及び脂肪族炭化水素基が含まれる。これらの炭化水素基は置換基を有していてもよい。

20

前記芳香族炭化水素基としては、フェニル、ナフチル基などが挙げられる。脂環式炭化水素基には、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル基などのシクロアルキル基；シクロペンテニル、シクロヘキセニル基などのシクロアルケニル基；ノルボルニル、ビスクロ[4.3.0]ノニル、アダマンチル基などの橋かけ環炭化水素基などが含まれる。脂肪族炭化水素基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチル、ヘキシル、オクチル、デシル基などの炭素数1～12程度のアルキル基；ビニル、アリル、1-ヘキセニル基などの炭素数2～12程度のアルケニル基；エチ

25

ニル、プロピニル基などの炭素数2～12程度のアルキニル基などが挙げられる。

前記炭化水素基が有していてもよい置換基としては、例えば、フッ素、塩素、臭素原子などのハロゲン原子；メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル基などのC₁₋₄アルキル基；シクロヘキシル基などのシクロアルキル基；フェニル基などのアリール基；メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ基などのC₁₋₄アルコキシ基；フェニルオキシ基などのアリールオキシ基；メトキシカルボニル基などのC₁₋₄アルコキシカルボニル基；アセチル、ベンゾイル基などのアシル基；アセチルオキシ基などのアシルオキシ基；シアノ基；ニトロ基；ヒドロキシル基；カルボキシル基；オキソ基などが例示できる。

前記芳香族炭化水素基の代表的な例として、フェニル基；2-クロロフェニル、3-クロロフェニル、4-クロロフェニル基などのハロゲン原子を有するフェニル基；2-メチルフェニル、3-メチルフェニル、4-メチルフェニル、2,3-ジメチルフェニル、2,4-ジメチルフェニル、2,6-ジメチルフェニル、2-エチルフェニル、4-t-ブチルフェニル基などC₁₋₄アルキル基を有するフェニル基などが挙げられる。前記脂環式炭化水素基の代表的な例として、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘキセニル、3,3,5-トリメチルシクロヘキシル、3-オキソ-1,5,5-トリメチルシクロヘキシル、6-オキソ-2,4,4-トリメチル-1-シクロヘキセニル、1,7,7-トリメチルノルボルナン-2-イル基などが挙げられる。前記脂肪族炭化水素基の代表的な例として、ベンジル、2-メチルフェニルメチル、2-フェニルエチル基などのアリール基が結合したアルキル基（アラルキル基）などが挙げられる。

前記 $R^1 \sim R^7$ 、 R^{1*} 、 R^{3*} 、 R^{4*} における複素環式基には、2-フリル、モルホニル、テトラヒドロピラニル基などの酸素原子含有複素環式基；2-チエニル基などのイオウ原子含有複素環式基；1-ピロリル、2-ピリジル、ピペリジノ、2-キノリル基などの窒素原子含有複素環式基などが含まれる。これらの複素環式基は置換基を有していてもよい。
5 前記置換基としては、前記炭化水素基において例示した置換基などが挙げられる。

前記 A における 2 価の炭化水素基には、2 価の芳香族炭化水素基、2 価の脂環式炭化水素基及び 2 価の脂肪族炭化水素基が含まれる。これらの炭化水素基は、酸素原子、イオウ原子、カルボニル基、カルボニルオキシ基などの連結基を介して又は介することなく 2 以上結合していてもよく、また置換基を有していてもよい。前記置換基としては、前記 $R^1 \sim R^7$ 等における炭化水素基が有していてもよい置換基として例示した基が挙げられる。
10

2 価の芳香族炭化水素基として、例えば、1, 2-フェニレン、1, 3-フェニレン、1, 4-フェニレン、1, 4-ナフチレン、ビフェニレンなどが挙げられる。2 価の脂環式炭化水素基として、シクロヘキシリデン、1, 2-シクロペンチレン、1, 2-シクロヘキシレン、1, 3-シクロヘキシレン、1, 4-シクロヘキシレンなどのシクロアルキレン基；2-シクロヘキセン-1, 4-ジイル基などのシクロアルケニレン基；アダマンタン-1, 3-ジイル基などの 2 価の橋かけ環式基などが挙げられる。また、2 価の脂肪族炭化水素基には、メチレン、エチレン、トリメチレン、2-メチルトリメチレン、2, 2-ジメチルトリメチレン、テトラメチレン基などの炭素数 1 ~ 6 程度のアルキレン基；
20 プロペニレン基などの炭素数 2 ~ 6 程度のアルケニレン基；プロピニレン基などの炭素数 2 ~ 6 程度のアルキニレン基などが挙げられる。
25

前記 A における 2 価の炭化水素基の代表的な例として、1, 2-フェニレン、1, 3-フェニレン、1, 4-フェニレン、1, 4-ナフチレン、1, 1-ジフェニルメタン-4', 4"-ジイル、1, 1-ジフェニルエタン-4', 4"-ジイル、2, 2-ジフェニルプロパン-4', 4"-ジイル、2, 2-ジフェニルブタン-4', 4"-ジイル、4, 4'-ビフェニレン、1, 4-シクロヘキシレン、1, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン-1, 3-ジイル、6-オキソ-2, 4, 4-トリメチルシクロヘキサン-1, 2-ジイル、-CH₂-1, 4-シクロヘキシレン-CH₂-、1, 1-ジシクロヘキシルエタン-4', 4"-ジイル、2, 2-ジシクロヘキシルプロパン-4', 4"-ジイル、2, 2-ジシクロヘキシルブタン-4', 4"-ジイル、アダマンタン-1, 3-ジイル、5, 7-ジメチルアダマンタン-1, 3-ジイル、トリメチレン、2-メチルトリメチレン、2, 2-ジメチルトリメチレン、テトラメチレン基などが例示できる。

15 前記 A における 2 価の複素環式基には、多価の複素環式アルコール又はフェノール（例えば、イソソルバイド、イソマンナイド、スクロース、ラクトースなどの糖類）から 2 つのヒドロキシル基を除いた 2 価の基が含まれる。これらの炭化水素基は、酸素原子、イオウ原子、カルボニル基、カルボニルオキシ基などの連結基を介して又は介することなく 20 以上結合していてもよく、また置換基を有していてもよい。前記置換基としては、前記 R¹~R⁷等における炭化水素基が有していてもよい置換基として例示した基が挙げられる。また、前記 2 価の炭化水素基と 2 価の複素環式基とが、前記連結基を介して又は介することなく結合していてもよい。

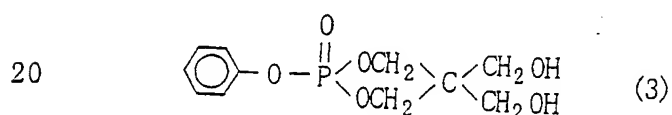
25 前記式 (1a) において、R¹~R⁴の少なくとも 1 つ（特に、R¹~R⁴のすべて）が芳香族炭化水素基であるのが好ましい。また、好ましい A

には、1, 3-フェニレン基などの少なくとも2価の芳香族炭化水素基部を含む2価の炭化水素基、 $-CH_2-$ 1, 4-シクロヘキシレン- CH_2- 基などの少なくとも2価の脂環式炭化水素基部を含む2価の炭化水素基が含まれる。nは1又は2、特に1であるのが好ましい。

5 式(1a)で表されるリン化合物の具体例として、例えば、1, 4-シクロヘキサジメタノールビス(ジフェニルホスフェート)(融点: 97°C)、レゾルシノールビス[ジ(2, 6-ジメチルフェニル)ホスフェート](融点: 95°C)などの二リン酸エステル類などが挙げられる。

10 前記式(1b)で表される好ましい化合物には、 R^{1*} と R^{3*} と R^{4*} が何れも芳香族炭化水素基又はアラルキル基である化合物、及び R^{1*} と R^{3*} と R^{4*} のうち2以上の基が互いに結合してリン原子を含む環を形成した環状リン酸エステル類などが含まれる。

式(1b)で表される化合物(リン酸エステル類)の具体例として、例
15 えば、トリ(4-メチルフェニル)ホスフェート(融点: 78°C)などのトリ(メチルフェニル)ホスフェートなどのリン酸トリアリールエステル類、トリベンジルホスフェート(融点: 65°C)などのリン酸トリアラルキルエステル類、下記式(3)



で表される化合物(融点: 95~110°C)などの、リン原子を環の構成原子として含む環状リン酸エステル類などが挙げられる。

式(1c)において、 $R^1 \sim R^4$ は、何れも芳香族炭化水素基又はアラル
25 キル基であるのが好ましい。

式(1c)で表される化合物(亜リン酸エステル類)の具体例として、

例えば、トリ（４－ｔ－ブチルフェニル）ホスファイト（融点：７５℃）などの亜リン酸トリアリールエステルなどが挙げられる。

前記式（２）において、 $R^5 \sim R^7$ は好ましくは芳香族炭化水素基である。式（２）で表される化合物の具体例として、例えば、トリフェニル
5 ホスフィン（融点：８０℃）、トリ（３－メチルフェニル）ホスフィン（融点：１００℃）などのトリアリールホスフィン類が挙げられる。

上記リン化合物は、周知乃至公知の方法により得ることができる。例えば、リン酸エステル類は、オキシ塩化リン、アリールジクロロホスフェートなどのジクロロリン酸モノエステル、又はジアリールクロロホス
10 フェートなどのクロロリン酸ジエステルと目的化合物に対応するヒドロキシル基含有化合物（アルコール又はフェノール）とを、必要に応じてピリジンなどの塩基の存在下で反応させることにより得ることができる。なお、リン原子を環の構成原子として含む環状リン酸エステル類は、前記ヒドロキシル基含有化合物として、２価以上、好ましくは３価以上
15 （例えば３又は４価）のヒドロキシル基含有化合物〔例えば、１，１，１－トリス（ヒドロキシメチル）エタン、ペンタエリスリトールなど〕を用いることにより製造することができる。

また、亜リン酸エステル類は、例えば、三塩化リンと目的化合物に対応するアルコール又はフェノールとを、必要に応じて塩基の存在下で反
20 応させることにより製造できる。さらに、ホスフィン類（トリフェニルホスフィンなど）は、例えば、三塩化リンと目的化合物に対応するグリニヤール試薬（フェニルマグネシウムブロミドなど）との反応により得ることができる。

なお、前記式（１ａ）、（１ｂ）、（１ｃ）又は（２）で表されるリン化合物
25 物については、融点は必ずしも５５～１００℃の範囲でなくてもよく、例えば５０～１６０℃程度、好ましくは５５～１０５℃程度であっても

よい。融点が低すぎると耐ブロッキング性が低下しやすく、逆に高すぎると溶融するのに時間がかかり、生産性が低下したり、基材が変質したりするおそれがある。リン化合物 (iia) は1種又は2種以上混合して使用できる。

5 (iii a) ジエステル化合物)

前記ジエステル化合物 (iii a) において、ハイドロキノン、レゾルシノール、カテコールのベンゼン環上の置換基としてのアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、
10 s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル基などの炭素数1~6程度
のアルキル基などが挙げられる。なかでも、メチル基などの炭素数1~4
程度のアルキル基が好ましい。ハイドロキノン又はレゾルシノール
におけるベンゼン環上のアルキル基の置換数は0、又は1~4 (好ま
しくは1~3、さらに好ましくは2又は3) である。また、カテコール
のベンゼン環上のアルキル基の置換数は1~4、好ましくは1~3、さ
15 らに好ましくは2又は3である。アルキル基の置換数が複数であるとき
、該アルキル基は同一であってもよく、異なっているともよい。

前記 (C) 成分において、ベンゼン環にはアルキル基以外の置換基が結合していてもよい。このような置換基として、例えば、フッ素、塩素、臭素原子などのハロゲン原子；ヒドロキシル基；メトキシ、エトキシ
20 基などのアルコキシ基 (例えば、C₁₋₄アルコキシ基) ；フェノキシ基
などのアリールオキシ基；アセチルオキシ、プロピオニルオキシ、ベン
ゾイルオキシ基などのアシルオキシ基；アセチル、プロピオニル、ベン
ゾイル基などのアシル基；カルボキシル基；メトキシカルボニル、エト
キシカルボニル基などのアルコキシカルボニル基；シアノ基；ニトロ基
25 などが挙げられる。また、前記ベンゼン環には、シクロペンタン環、シ
クロヘキサン環、ベンゼン環、テトラヒドロフラン環などの3~8員程

度の芳香族性又は非芳香族性の炭素環又は複素環が縮合していてもよい。

前記 (C1) ベンゼン環がアルキル基で置換されていてもよいハイドロキノン若しくはレゾルシノールとしては、例えば、ハイドロキノン、メ
5 テルハイドロキノン、2, 3-ジメチルハイドロキノン、2, 5-ジメ
チルハイドロキノン、2, 6-ジメチルハイドロキノン、トリメチルハ
イドロキノン、レゾルシノール、4-メチルレゾルシノール、5-メチ
ルレゾルシノール、2, 5-ジメチルレゾルシノール、4, 6-ジメチ
ルレゾルシノール、2, 4, 6-トリメチルレゾルシノールなどが例示
10 できる。また、(C2) ベンゼン環がアルキル基で置換されたカテコール
としては、例えば、3-メチルカテコール、4-メチルカテコール、ト
リメチルカテコールなどが挙げられる。

前記 (D) 有機一塩基酸には、脂肪族、脂環式、芳香族又は複素環式
の一塩基酸（カルボン酸、スルホン酸など）が含まれる。これらのなか
15 でも、脂肪族、脂環式又は芳香族モノカルボン酸が好ましい。

前記脂肪族モノカルボン酸として、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン
酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、ピバル酸などの炭素数1～
6程度の脂肪族モノカルボン酸（好ましくは炭素数1～4程度の脂肪族
モノカルボン酸、特に酢酸）などが例示できる。また、脂環式モノカル
20 ボン酸として、シクロペンタンカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸
などの3～8員程度のシクロアルカンカルボン酸などが挙げられる。芳
香族カルボン酸には、例えば、安息香酸、トルイル酸、ナフトエ酸など
の、芳香環にアルキル基（炭素数1～4程度のアルキル基など）、アル
コキシ基（炭素数1～4程度のアルコキシ基など）、ハロゲン原子（フ
ッ素、塩素、臭素原子など）などの置換基を1又は2以上有していても
25 よい芳香族カルボン酸などが含まれる。

前記ジエステル化合物の代表的な化合物として、ハイドロキノンジアセテート（融点：123℃）、トリメチルハイドロキノンジアセテート（融点：109℃）、3, 4, 5-トリメチルカテコールジアセテート（融点：120℃）などが例示される。

- 5 上記ジエステル化合物は、例えば、前記（C）成分と前記（D）有機一塩基酸又はその反応性誘導体（例えば、酸ハライド、活性エステル、酸無水物など）とを、必要に応じて酸触媒又は塩基の存在下、公知のエステル化法に準じて反応させることにより得ることができる。

- 10 また、3, 4, 5-トリメチルカテコールと有機一塩基酸とのジエステル化合物は、酸触媒の存在下、2, 6, 6-トリメチルシクロヘキセ-2-エン-1, 4-ジオン（ケトイソホロン）と前記有機一塩基酸に対応するアシル化剤（酸無水物、アシルハライド、エノールエステル類など）とを反応させることにより得ることができる。

- この方法において、酸触媒としては、プロトン酸、ルイス酸の何れも
15 使用できる。プロトン酸として、超強酸（ SbF_5 、 $\text{SbF}_5\text{-HF}$ 、 $\text{SbF}_5\text{-FSO}_3\text{H}$ 、 $\text{SbF}_5\text{-CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ など）、硫酸、塩酸、リン酸、フッ化ホウ素酸、p-トルエンスルホン酸、クロロ酢酸、ピクリン酸、ヘテロポリ酸等の有機酸及び無機酸が挙げられる。また、ルイス酸として、例えば、 BF_3 、 $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 AlCl_3 、 FeCl_3 、
20 などが例示できる。これらの触媒の使用量は、例えば、ケトイソホロンに対して、0.001～20モル%、好ましくは0.01～15モル%程度である。

- また、前記酸触媒として、固体酸触媒を用いることもできる。固体酸触媒には、強酸性イオン交換樹脂〔例えば、アンバーリスト15（オル
25 ガノ社製）などのスチレンジビニルベンゼンスルホン酸系イオン交換樹脂など〕；超強酸性樹脂〔例えば、ナフィオンNR50（アルドリッチ

社製)などのフッ素化スルホン酸樹脂など] ; ゼオライト、シリカーアルミナなどのアルミノシリケート又は無機酸化物(複合酸化物を含む) ; 担体(例えば、グラファイト、金属硫酸塩、金属塩化物、活性炭、イオン交換樹脂、ゼオライト、アルミナ、シリカ、シリカーアルミナ、シリカーチタニア、シリカージルコニア、チタニア-ジルコニア、カオリンなど、特に多孔質担体)に前記のプロトン酸又はルイス酸を担持した固体酸触媒などが含まれる。固体酸触媒の使用量は、例えば、ケトイソホロンに対して、0.1~1000重量%、好ましくは5~100重量%程度である。

10 前記アシル化剤の使用量は、例えば、ケトイソホロン1モルに対して、2モル以上、好ましくは3~10モル程度である。アシル化剤を溶媒として用いてもよい。

ケトイソホロンとアシル化剤との反応は、無溶媒下で行ってもよく、溶媒中に行ってもよい。前記溶媒としては、ヘキサン、オクタン、オクテン、シクロヘキサン、シクロヘキセン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素類 ; 酢酸、プロピオン酸などのカルボン酸類 ; 塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素類 ; ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル類 ; アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類 ; N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンなどのアミド類などが挙げられる。

ケトイソホロンとアシル化剤とを反応させる際の反応温度は、例えば0~150℃、好ましくは10~100℃程度である。生成したジエステル化合物は、例えば、濾過、濃縮、抽出、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの慣用の分離精製手段に付すことにより分離精製できる。

なお、こうして得られた 3, 4, 5-トリメチルカテコールと有機塩基酸とのジエステル化合物を、酸、例えば前記プロトン酸や固体酸触媒の存在下、水と反応させることにより、3, 4, 5-トリメチルカテコールを得ることができる。この場合、水は、通常、ジエステル化合物
5 に対して過剰量用いられる。この加水分解反応における反応温度は、例えば 40～100℃程度である。生成した 3, 4, 5-トリメチルカテコールは、例えば前記の分離精製手段により単離できる。

ジエステル化合物 (iii a) の融点は、例えば 50～160℃程度であつてもよいが、好ましくは 90～130℃程度である。ジエステル化合物 (iii a) の融点が低すぎると耐ブロッキング性が低下しやすく、
10 逆に高すぎると熔融するのに時間がかかり、生産性が低下したり、基材が変質したりするおそれがある。ジエステル化合物 (iii a) は、1種又は2種以上混合して使用できる。

本発明の熱可塑性樹脂組成物 1 は、特定の固体可塑剤を含有している
15 ので、粘着性を発現する温度が高く、しかもラベルの貼付温度で熔融して容易に熱可塑性樹脂が可塑化される。従って、これを用いて得られる感熱性粘着シートは長期間保存してもブロッキングが生じない。また、熱可塑性樹脂組成物を水性組成物として基材に塗工して感熱性粘着シートを製造する場合、より高い温度で加熱乾燥を行うことができ、該シ
20 トの生産性を向上させることができる。

本発明の熱可塑性樹脂組成物 2 では、固体可塑剤として、前記 (i) 多エステル化合物 (第 1 の化合物群)、(ii a) リン化合物 (第 2 の化合物群)、(iii) ジオキシベンゼン誘導体 (第 3 の化合物群) 及び (i
25 v) ジシクロヘキシルフタレート (第 4 の化合物群) の 4 種の化合物群のうち少なくとも 2 種の化合物群に含まれる化合物を組み合わせる。

多エステル化合物 (i) 及びリン化合物 (ii a) は、前記熱可塑性樹脂組成物 1 における多エステル化合物 (i) 及びリン化合物 (ii a) と同様である。

5 前記ジオキシベンゼン誘導体 (iii) には、ハイドロキノン、レゾルシノール、カテコール及びこれらの誘導体が含まれる。前記誘導体としては、ベンゼン環がメチル基などの 1～4 個のアルキル基で置換されたアルキル置換体、2つのヒドロキシル基のうち少なくとも1つのヒドロキシル基がエーテル化されたモノ又はジエーテル体（例えば、メチルエーテルなどのモノ又はジアルキルエーテル体、フェニルエーテルなどのモノ又はジアリールエーテル体など）、2つのヒドロキシル基のうち少なくとも1つのヒドロキシル基がエステル化されたモノ又はジエステル体（例えば、酢酸エステルなどの脂肪族カルボン酸モノ又はジエステル体、安息香酸エステルなどの芳香族カルボン酸モノ又はジエステル体など）などが挙げられる。前記エーテル体、エステル体において、ベンゼン環はメチル基等のアルキル基等の置換基で置換されていてもよい。

15 好ましいジオキシベンゼン誘導体には、前記 (iii a) (A) (A1) ベンゼン環がアルキル基で置換されていてもよいハイドロキノン若しくはレゾルシノール、又は (A2) ベンゼン環がアルキル基で置換されたカテコールと、(B) 有機一塩基酸とのジエステル化合物が含まれる。

20 前記 (i) ～ (iv) の 4 種の化合物群の組み合わせの態様として、(1) 多エステル化合物 (i) とリン化合物 (ii a) との組み合わせ、(2) 多エステル化合物 (i) とジオキシベンゼン誘導体 (iii) との組み合わせ、(3) 多エステル化合物 (i) とジシクロヘキシルフタレート (iv) との組み合わせ、(4) リン化合物 (ii a) とジオキシベンゼン誘導体 (iii) との組み合わせ、(5) リン化合物 (ii a) とジシクロヘキシルフタレート (iv) との組み合わせ、(6) ジオキシベンゼン

25

誘導体 (iii) とジシクロヘキシルフタレート (iv) との組み合わせ、
(7) 多エステル化合物 (i) とリン化合物 (ii a) とジオキシベンゼン誘導体 (iii) との組み合わせ、(8) 多エステル化合物 (i) とジオキシベンゼン誘導体 (iii) とジシクロヘキシルフタレート (iv) との組み合わせ、(9) リン化合物 (ii a) とジオキシベンゼン誘導体 (iii) とジシクロヘキシルフタレート (iv) との組み合わせ、(10) 多エステル化合物 (i) とリン化合物 (ii a) とジオキシベンゼン誘導体 (iii) とジシクロヘキシルフタレート (iv) との組み合わせが挙げられる。これらの中でも、前記多エステル化合物 (i)、リン化合物 (ii a) 及びジオキシベンゼン誘導体 (iii) の3種の化合物群のうちの少なくとも2種の化合物群に含まれる化合物を含む組み合わせが好ましい。

前記4種の化合物群のうちの1種の化合物群に含まれる化合物と、それ以外の化合物群に含まれる化合物の割合は、特に限定されないが、例えば、前者/後者(重量比) = 1/99 ~ 99/1、好ましくは5/95 ~ 95/5、さらに好ましくは10/90 ~ 90/10、特に20/80 ~ 80/20 (例えば30/70 ~ 70/30) 程度である。

本発明の熱可塑性樹脂組成物3では、固体可塑剤として、前記多エステル化合物 (i) とリン化合物 (ii) とを組み合わせ用いる。多エステル化合物 (i) は、前記熱可塑性樹脂組成物1における多エステル化合物 (i) と同様である。リン化合物 (ii) には、リン酸エステル類、亜リン酸エステル類、ホスフィン類などが含まれる。好ましいリン化合物 (ii) として、前記熱可塑性樹脂組成物1で用いるリン化合物 (ii a) が挙げられる。リン化合物 (ii) には、例えば、リン酸トリフェニル、リン酸トリ (p-tert-ブチルフェニル) なども含まれる。多エステル化合物 (i) 及びリン化合物 (ii) は、それぞれ1種又は2種以上混合

して使用できる。

多エステル化合物 (i) とリン化合物 (ii) との割合は、特に限定されないが、例えば、前者／後者 (重量比) = 1 / 99 ~ 99 / 1、好ましくは 5 / 95 ~ 95 / 5、さらに好ましくは 10 / 90 ~ 90 / 10、特に 20 / 80 ~ 80 / 20 (例えば 30 / 70 ~ 70 / 30) 程度である。

本発明の熱可塑性樹脂組成物 2 及び 3 は、上記のように、特定の固体可塑剤を複数種含有しているので、粘着性を発現する温度が高く、ラベルの貼付温度では溶融して容易に可塑化されるだけでなく、固体可塑剤の再結晶化が遅延され、優れた透明性及び接着性が長期に亘って持続する。そのため、これを用いて得られる感熱性粘着シートは、より高い温度で加熱乾燥できると共に、長期間保存してもブロッキングが生じず、しかも長期に亘って、高い透明性及び接着強度を維持できる。

本発明の熱可塑性樹脂組成物 4 では、固体可塑剤として、ラットに 1000 mg / kg の用量で 7 日間連続経口投与したときにラットの精巣組織に対して組織学的な変化をもたらさない多塩基酸多エステル化合物を用いる。

前記組織学的な変化とは、例えば、両側性、片側性、限局性又は広範囲の精細管又は精細胞の変性、萎縮をいう。このような組織学的な変化の有無は、被検物質を投与したラットの精巣を固定、パラフィン包埋後、薄片とし、HE 染色して得られた標本を顕微鏡で観察することにより判定できる。

特に好ましい固体可塑剤には、ラットに 2000 mg / kg の用量で 7 日間連続経口投与したとき、ラットの体重変化、精巣重量変化、精巣上体重量変化、又は肝臓重量変化が、無投与の対照に対し有意差を示さない多塩基酸多エステル化合物が含まれる。

多塩基酸多エステル化合物としては、上記特性を有する化合物であればよく、例えば、前記例示の多エステル化合物 (i) が挙げられる。好ましい多塩基酸多エステル化合物には、フタル酸ジエステルなどが含まれる。上記特性を有する代表的な多塩基酸多エステル化合物として、ビス (シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル) フタレートなどが
5 挙げられる。

本発明の熱可塑性樹脂組成物 4 は、上記のように固体可塑剤として動物の精巢に対する安全性の極めて高い化合物を含む。そのため、これを用いた感熱性粘着剤や感熱性粘着シートは、ヒトに対する安全性、より
10 具体的にはヒトの雄性生殖器官に対する安全性の点で著しく優れる。

本発明の熱可塑性樹脂組成物において、固体可塑剤の含有量は、熱可塑性樹脂 100 重量部に対して、例えば 30~1000 重量部、好ましくは 100~1000 重量部、さらに好ましくは 150~900 重量部、特に 200~800 程度である。固体可塑剤の含有量が 30 重量部より少ないと、加熱時に十分な粘着性が発現しない場合が生じ、また、1
15 00.0 重量部より多いと、凝集力が低下し十分な接着強度が発現しないことがある。

本発明の熱可塑性樹脂組成物では、必要に応じて上記以外の固体可塑剤を本発明の効果を損なわない範囲で併用してもよい。併用し得る他の
20 固体可塑剤としては、例えば、フタル酸ジフェニル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジイソヘキシル、フタル酸ジシクロヘキシル、フタル酸ジナフテル等のフタル酸エステル類；イソフタル酸ジメチル、イソフタル酸ジベンジル、イソフタル酸ジシクロヘキシル等のイソフタル酸エステル類；テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジベンジル、テレフタル
25 酸ジシクロヘキシル等のテレフタル酸エステル類；リン酸トリフェニル、リン酸トリ (p-tert-ブチルフェニル) などの前記以外のリン化合物

物；安息香酸スクロース、二安息香酸エチレングリコール、三安息香酸トリメチロールエタン、三安息香酸グリセリド、四安息香酸ペンタエリスロット、八酢酸スクロース、クエン酸トリシクロヘキシル、N-シクロヘキシル-p-トルエンスルホンアミド、尿素誘導体、塩化パラフィン等が挙げられる。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、必要に応じて粘着付与剤を含有していてもよい。使用し得る粘着付与剤としては、例えば、テルペン樹脂、脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、クマロン-インデン樹脂、スチレン系樹脂、フェノール樹脂、テルペン-フェノール樹脂、ロジン誘導体（ロジン、重合ロジン、水添ロジン及びそれらのグリセリン、ペンタエリスリトール等とのエステル、樹脂酸ダイマー等）、キシレン樹脂等の樹脂類を挙げることができる。これらの粘着付与剤は、2種以上併用してもよい。

粘着付与剤の含有量は特に限定されるものではないが、熱可塑性樹脂と前記固体可塑剤との組合せに応じて適宜選択でき、通常、熱可塑性樹脂100重量部に対して10～600重量部程度であり、20～500重量部程度が好ましい。

本発明の熱可塑性樹脂組成物には、上記粘着付与剤の他に、特性を損なわない範囲で慣用の添加剤、例えば、成膜助剤、消泡剤、塗布性改良剤、増粘剤、滑剤、安定剤（酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤等）、帯電防止剤、ブロッキング防止剤（無機粒子、有機粒子等）を添加してもよい。

前記成膜助剤としては、例えば、エチレングリコールn-ブチルエーテル、ジエチレングリコールn-ブチルエーテル、プロピレングリコールn-ブチルエーテル、エチレングリコールフェニルエーテル、プロピレングリコールフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチ

ルヘキシルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールモノイソブチレート、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールジイソブチレートなどのグリコールエーテル類及びグリコールエステル類；フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、セバシン酸ジオクチルなどの可塑剤；ベンジルアルコール、トルエン、アセトン、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、ヘキサン、シクロヘキサンなどの有機溶剤などが挙げられる。これらの成膜助剤は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、分散剤を用いて熱可塑性樹脂を水に分散させた水性組成物とすることもできる。用い得る分散剤は特に限定されるものではなく、従来より公知のアニオン系、ノニオン系分散剤等の何れをも使用することができる。アニオン系分散剤としては、カルボン酸塩、硫酸エステル塩、スルホン酸塩、リン酸エステル塩等を挙げることができ、これらの中でもカルボン酸アンモニウム塩が好ましい。ノニオン系分散剤としては、ポリエチレングリコール型のもの、多価アルコール型のものなどを挙げることができる。

前記水性組成物の調製法も、従来より公知の各種の方法を採用することができる。例えば、上記調製法として、本発明の熱可塑性樹脂組成物を構成する各成分を予め混合した後に水に分散させる方法、熱可塑性樹脂エマルジョン又は粘着付与剤エマルジョンに固体可塑剤を分散させた後にこれらのエマルジョンを混合する方法、固体可塑剤を水に分散させておき、この分散液に熱可塑性樹脂エマルジョン及び粘着付与剤エマルジョンを混合する方法等が挙げられる。固体可塑剤を上記エマルジョン又は水に分散させる方法としては、熔融させた固体可塑剤を分散させる

方法、固体可塑剤を微粉末にしながら分散させる方法及び微粉末にした固体可塑剤を分散させる方法等を例示することができる。

5 なお、熱可塑性樹脂エマルジョンは、乳化重合により調製してもよく、また、乳化重合以外の方法により重合体を得た後、必要に応じて添加剤を用いることによりエマルジョン化して調製してもよい。例えば、水溶性の有機溶剤（例えば、イソプロピルアルコールなどのアルコールなど）の存在下で重合した重合体を含む有機溶液に添加剤（例えば、乳化剤、pH調整剤、酸など）を添加した後、水を添加してエマルジョン化し、その後、有機溶剤を除去することにより熱可塑性樹脂エマルジョン
10 を調製することができる。

水性組成物中の固体可塑剤の平均粒子径は、好ましくは0.5～20 μm程度であり、さらに好ましくは1～15 μm程度である。平均粒子径が0.5 μmより小さいと耐ブロッキング性が低下したり、粉碎に時間を要して生産性が低下するおそれがある。平均粒子径が20 μmを超
15 えると塗工面がざらつき、ラベルの品質が低下するおそれがある。

本発明の熱可塑性樹脂組成物5では、熱可塑性樹脂のガラス転移温度が-10℃～25℃であり、且つ前記熱可塑性樹脂が上記のように水に分散しており、しかも固体可塑剤がリン化合物である。リン化合物としては、前記リン化合物(ii)、好ましくは前記リン化合物(ii a)が挙げ
20 られる。このような熱可塑性樹脂組成物から得られる感熱性粘着シートも耐ブロッキング性に優れ、しかも接着強度が大きい。

本発明の上記熱可塑性樹脂組成物は、感熱性粘着剤（感熱性粘着剤1）として使用することができ、基材の少なくとも一方の面に感熱性粘着剤の層（粘着剤層）を形成することにより、感熱性粘着シート（感熱性粘着シート1）が得られる。感熱性粘着剤の層は、感熱性粘着剤を有機溶剤に溶解させて塗工するか、加熱溶融して塗工することにより形成す
25

ることができる。また、熱可塑性樹脂が水に溶解若しくは分散している水性組成物は、これを基材の少なくとも一方の面に塗工して乾燥させることにより、感熱性粘着シートとすることができる。塗工方法としては、例えばロールコーター、エヤナイフコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、バーコーター、コンマコーター、グラビアコーター、シルクスクリーンコーター等を用いた方法を挙げることができる。

前記粘着剤層を形成する基材としては、紙、塗工紙、プラスチックフィルム、木材、布、不織布、金属等を挙げることができる。プラスチックフィルムを構成するポリマーとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、ポリスチレン、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体、酢酸セルロース等のセルロース誘導体、ポリエステル(ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリアルキレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート等のポリアルキレンナフタレート等)、ポリカーボネート、ポリアミド(ポリアミド6、ポリアミド6/6、ポリアミド6/10、ポリアミド6/12等)、ポリエステルアミド、ポリエーテル、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルエステル等が挙げられ、更にこれらの共重合体、ブレンド物、架橋物を用いてもよい。

[感熱性粘着剤2]

本発明の感熱性粘着剤2は、熱可塑性樹脂と固体可塑剤とを含有しており、且つ前記熱可塑性樹脂がエポキシ化合物(E)と、重合性不飽和化合物の重合体(F)とで構成されている。

(エポキシ化合物(E))

エポキシ化合物(E)には、例えば、グリシジルエーテル型、グリシ

ジルエステル型、グリシジルアミン型、環状脂肪族型、直鎖脂肪族型、複素環式エポキシ樹脂などが含まれる。エポキシ化合物（E）としては、分子中に少なくとも1つのエポキシ基を有していればよいが、通常、少なくとも2つのエポキシ基を有する化合物が使用される。エポキシ化合物（E）は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

グリシジルエーテル型エポキシ樹脂には、ヒドロキシル基を有する化合物とエピクロルヒドリンとの反応により得られる種々のエポキシ樹脂が含まれる。グリシジルエーテル型エポキシ樹脂としては、例えば、アルキレングリコールジグリシジルエーテル（例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、トリメチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,3-ブタンジオールジグリシジルエーテル、テトラメチレングリコールジグリシジルエーテルなど）、ポリオキシアルキレングリコールジグリシジルエーテル（例えば、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、トリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ジブロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテルなど）、脂肪族多価アルコールのポリグリシジルエーテル（例えば、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテルなど）、ビスフェノール型エポキシ樹脂（例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂など）、ノボラック型エポキシ樹脂（例えば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂など）などが例示できる。

グリシジルエステル型エポキシ樹脂には、カルボン酸とエピクロルヒドリンとの反応により得られる種々のエポキシ樹脂、例えば、脂肪族ポ

リカルボン酸ポリグリシジルエステル（例えば、アジピン酸ジグリシジルエステル、セバシン酸ジグリシジルエステル、ダイマー酸ジグリシジルエステルなどの脂肪族ジカルボン酸ジグリシジルエステルなど）、芳香族ポリカルボン酸ポリグリシジルエステル（例えば、フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ジメチルフタル酸ジグリシジルエステル、ジメチルヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステルなどの芳香族ジカルボン酸ジグリシジルエステルなど）などが含まれる。

グリシジルアミン型エポキシ樹脂としては、第1級アミン又は第2級アミンとエピクロヒドリンとの反応により得られる種々のエポキシ樹脂、例えば、N, N-ジグリシジルアニリン、ジグリシジルトルイジン、トリグリシジル-p-アミノフェノール、トリグリシジル-m-アミノフェノール、テトラグリシジルアミノジフェニルメタン、テトラグリシジルメタキシリレンジアミン、テトラグリシジル-1, 3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、テトラグリシジル-1, 4-ビス（アミノメチル）シクロヘキサンなどが例示できる。

環状脂肪族型エポキシ樹脂には、例えば、1-エポキシエチル-3, 4-エポキシシクロヘキサン、アリサイクリックジエポキシアセタール、アリサイクリックジエポキシアジペート等が含まれ、複素環式エポキシ樹脂には、例えば、トリグリシジルイソシアネート、ヒダントイン型エポキシ樹脂（例えば、ジグリシジルヒダントイン、ジグリシジルジメチルヒダントインなど）などが含まれる。

好ましいエポキシ化合物（E）には、例えば、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂（例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂などのビスフェノール型エポキシ樹脂など）、グリシジルエステル型エポキシ樹脂が含まれる。

(重合体 (F))

重合体 (F) を形成するための重合性不飽和単量体には、例えば、(メタ) アクリル系単量体、加水分解性シリル基を有する単量体、不飽和カルボン酸類、芳香族ビニル類、ビニルエステル類、ハロゲン含有ビニル類、ビニルエーテル類 (例えば、ビニルエチルエーテルなど)、ビニルケトン類 (例えば、メチルビニルケトンなど)、ビニル複素環化合物 (例えば、N-ビニルピロリドン、N-ビニルイミダゾールなどのN-ビニル化合物、ビニルピリジンなど)、オレフィン系単量体 (例えば、エチレン、プロピレンなど)、アリル化合物 (例えば、酢酸アリルなどのアリルエステルなど) などが含まれる。重合性不飽和単量体は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

(メタ) アクリル系単量体には、例えば、(メタ) アクリレート、(メタ) アクリルアミド類、(メタ) アクリロニトリルなどが含まれる。

(メタ) アクリレートには、例えば、アルキル (メタ) アクリレート [例えば、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、プロピル (メタ) アクリレート、イソプロピル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、イソブチル (メタ) アクリレート、*t*-ブチル (メタ) アクリレート、ヘキシル (メタ) アクリレート、オクチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレートなどのC₁₋₁₈アルキル (メタ) アクリレートなど]、シクロアルキル (メタ) アクリレート [例えば、シクロヘキシル (メタ) アクリレートなど]、アリール (メタ) アクリレート [例えば、フェニル (メタ) アクリレートなど]、アラルキル (メタ) アクリレート [例えば、ベンジル (メタ) アクリレートなど]、ヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート [例えば、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレートなどのヒドロキシ-C₂₋₄

アルキル（メタ）アクリレートなど]、グリシジル（メタ）アクリレート、ジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレート [例えば、2-（ジメチルアミノ）エチル（メタ）アクリレート、2-（ジエチルアミノ）エチル（メタ）アクリレートなどのジC₁₋₄アルキルアミノ-C₂₋₄アルキル（メタ）アクリレートなど] が含まれる。

（メタ）アクリルアミド類には、例えば、（メタ）アクリルアミド、ヒドロキシアリル（メタ）アクリルアミド [例えば、N-メチロール（メタ）アクリルアミドなどのN-ヒドロキシーC₁₋₄アルキル（メタ）アクリルアミドなど]、アルコキシアリル（メタ）アクリルアミド [例えば、N-メトキシメチル（メタ）アクリルアミドなどのN-C₁₋₄アルコキシーC₁₋₄アルキル（メタ）アクリルアミドなど]、ジアセトン（メタ）アクリルアミドなどが含まれる。

好ましい（メタ）アクリル系単量体には、例えば、（メタ）アクリレート [例えば、C₁₋₁₈アルキル（メタ）アクリレート、ヒドロキシーC₂₋₄アルキル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、ジC₁₋₄アルキルアミノ-C₂₋₄アルキル（メタ）アクリレートなど]、（メタ）アクリルアミド類などが含まれる。さらに好ましくはC₂₋₁₀アルキルアクリレート、C₁₋₆メタクリレート、ヒドロキシーC₂₋₃アルキル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、ジC₁₋₃アルキルアミノ-C₂₋₃アルキル（メタ）アクリレートが含まれる。

加水分解性シリル基を有する単量体には、（メタ）アクリル系単量体、ビニル基やアルケニル基を有する単量体などが含まれる。加水分解性シリル基を有する（メタ）アクリル系単量体としては、例えば、2-（メタ）アクリロキシエチルトリクロロシラン、3-（メタ）アクリロキシプロピルトリクロロシラン、2-（メタ）アクリロキシエチルメチルジクロロシラン、2-（メタ）アクリロキシエチルジメチルクロロシラ

ン、2-(メタ)アクリロキシエチルトリメトキシシラン、2-(メタ)
アクリロキシエチルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシ
プロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリ
エトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリス(2-メト
5 キシエトキシ)シランなどが例示できる。

加水分解性シリル基とビニル基やアルケニル基を有する単量体として
は、例えば、ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルジクロロシラン、
イソプロペニルトリクロロシラン、イソプロペニルジメチルクロロシラ
ンなど；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニ
10 ルジメトキシメチルシラン、ビニルジエトキシメチルシラン、イソプロ
ペニルトリメトキシシラン、イソプロペニルトリエトキシシラン、ビニ
ルトリス(2-メトキシエトキシ)シランなど；アリルトリクロロシラ
ン、アリルメチルジクロロシランなど；アリルトリメトキシシラン、ビ
ニルフェニルトリメトキシシラン、イソプロペニルフェニルトリメトキ
15 シシランなど；3-[2-(アリルオキシカルボニル)フェニルカルボ
ニルオキシ]プロピルトリメトキシシラン、3-[2-(イソプロペニ
ルメチルオキシカ
ルボニル)フェニルカルボニルオキシ]プロピルトリメトキシシランな
ど；3-(ビニルフェニルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、3-
20 (ビニルフェニルアミノ)プロピルトリエトキシシランなど；3-[2-
(N-ビニルフェニルメチルアミノ)エチルアミノ]プロピルトリメ
トキシシラン、3-[2-(N-イソプロペニルフェニルメチルアミノ)
(エチルアミノ)]プロピルトリエトキシシランなど；2-(ビニルオキ
シ)エチルトリメトキシシラン、3-(ビニルオキシ)プロピルトリメ
25 トキシシラン、4-(ビニルオキシ)ブチルトリエトキシシラン、2-
(イソプロペニルオキシ)エチルトリメトキシシランなど；3-(アリ

ルオキシ) プロピルトリメトキシシラン、10-(アリルオキシカルボ
ニル) デシルトリメトキシシラン、3-(イソプロペニルメトキシ) プ
ロピルトリメトキシシランなど; 3-[(メタ) アクリロキシエトキシ
] プロピルトリメトキシシラン、3-[(メタ) アクリロキシエトキシ
5] プロピルジメトキシメチルシランなど; ジビニルジメトキシシラン、
ジビニルジエトキシシラン、ジビニルジ(β -メトキシエトキシ) シラ
ンなどが例示できる。

不飽和カルボン酸類には、例えば、不飽和モノカルボン酸[例えば、
(メタ) アクリル酸、クロトン酸などのエチレン系不飽和モノカルボン
10 酸など]、不飽和多価カルボン酸[例えば、マレイン酸、フマル酸、イ
タコン酸などのエチレン系不飽和多価カルボン酸又はその酸無水物(無
水マレイン酸など)若しくはエステル類(例えば、マレイン酸モノメチ
ル、マレイン酸モノブチルなどの2価カルボン酸のモノアルキルエス
テルなど)など]などが含まれる。好ましい不飽和カルボン酸には、例え
15 ば、(メタ) アクリル酸などのモノカルボン酸、マレイン酸などの多価
カルボン酸又はその酸無水物若しくはエステル類などが含まれる。

芳香族ビニル類には、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニ
ルトルエンなどが含まれ、スチレンを用いる場合が多い。

ビニルエステル類には、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、
20 バースチック酸ビニル(Ve o Vaなど)などが含まれる。ハロゲン含
有ビニル類には、例えば、塩化ビニル、塩化ビニリデンなどが含まれる
。

好ましい重合体(F)としては、ハードモノマー[例えば、(メタ)
アクリル酸メチル、スチレンなどのガラス転移温度80~120℃(特
25 に90~105℃)程度の単独重合体を形成する単量体成分]と、ソフ
トモノマー[例えば、アクリル酸C₂₋₁₀アルキルエステルなどのガラス

転移温度 $-85 \sim -10^{\circ}\text{C}$ （特に $-85 \sim -20^{\circ}\text{C}$ ）程度の単独重合体を形成する単量体成分]と、必要に応じてカルボキシル基やアミノ基などのイオン性官能基を有する単量体成分[例えば、ジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレートなど]とを構成単量体成分とする共重合体が挙げられる。この共重合体は、例えば、次のような単量体（ハードモノマー、ソフトモノマー、イオン性基含有単量体）で構成できる。

1) ハードモノマー

10 10～90重量% [例えば、15～85重量%、好ましくは20～80重量%、さらに好ましくは25～75重量%、特に30～70重量%]

2) ソフトモノマー

10～90重量% [例えば、15～85重量%、好ましくは20～80重量%、さらに好ましくは25～75重量%、特に30～70重量%]

15 3) イオン性基含有単量体

0～80重量% [例えば、0～70重量%、好ましくは0～60重量%、さらに好ましくは0～50重量%、特に0～40重量%]。

また、本発明では、重合体（F）として、特に、前記（メタ）アクリル系単量体を単量体成分として含むアクリル系重合体が好ましい。

20 エポキシ化合物（E）と重合体（F）との割合は、例えば、前者／後者 $=0.5/99.5 \sim 70/30$ （重量%）[例えば、 $0.5/99.5 \sim 50/50$ （重量%）]程度の範囲から選択できる。好ましい割合は、例えば、前者／後者 $=0.5/99.5 \sim 40/60$ （重量%）[例えば、 $0.5/99.5 \sim 30/70$ （重量%）]、さらに好ましくは $1/99 \sim 20/80$ （重量%）[例えば、 $1/99 \sim 15/85$ （重量%）]、特に $2/98 \sim 10/90$ （重量%）程度である。

本発明における熱可塑性樹脂は、エポキシ化合物（E）と重合体（F）との混合物であってもよいが、エポキシ化合物（E）及び重合体（F）の何れか一方に他の成分が粒子状に分散している形態、特にマトリックスとしての重合体（F）中にエポキシ化合物（E）が粒子状に分散している形態を有するのが好ましい。粒子状エポキシ化合物（E）の平均
5 粒子径は、例えば0.001～5 μ m（例えば0.005～2 μ m）、好ましくは0.01～2 μ m（例えば、0.01～1.5 μ m）、さらに好ましくは0.01～1 μ m程度の範囲から選択できる。

エポキシ化合物（E）が粒子状に分散した分散体は、エポキシ化合物
10 （E）を粒子状の形態を保持しつつ、重合体（F）と混合して調製してもよい。好ましい調製方法としては、例えば、エポキシ化合物（E）のエマルジョンと、重合体（F）のエマルジョンとを混合する方法、エポキシ化合物（E）で構成されたポリマー粒子を含むエマルジョンの存在下、重合性不飽和単量体を乳化重合する方法などが例示できる。この乳
15 化重合は、前記エポキシ化合物（E）を含むポリマー粒子をシードとするシード重合であってもよい。また、エポキシ化合物（E）を含むポリマー粒子は、エポキシ化合物（E）単独のみならず、エポキシ化合物（E）と重合体（F）とで構成してもよい。

乳化重合は、慣用の乳化重合法に準じて行うことができる。乳化重合
20 は、例えば、（a）エポキシ化合物（E）及び重合性不飽和単量体の混合溶液を乳化重合する方法、（b）エポキシ化合物（E）で構成されたポリマー粒子の存在下で、重合性不飽和単量体、または重合性不飽和単量体とエポキシ化合物（E）との混合溶液を乳化重合する方法などにより行うことができる。エポキシ化合物（E）及び重合性不飽和単量体の
25 混合溶液や重合性不飽和単量体は、予め乳化したプレエマルジョンとして用いてもよい。前記混合溶液や重合性不飽和単量体は、一括して仕込

んで重合してもよく、又は一部を仕込み、残部を添加して重合してもよい。混合溶液や重合性不飽和単量体は、乳化重合系に、滴下などにより、連続的に添加してもよく、間欠的に添加してもよい。また、乳化重合は、これらの方法を組み合わせた方法を採用してもよい。

- 5 また、乳化重合においては、多段重合法などの慣用の方法も採用できる。多段重合は、例えば、少なくともエポキシ化合物（E）を含むポリマー粒子、またはエポキシ化合物（E）と重合性不飽和単量体との混合溶液を乳化重合して生成したポリマー粒子の存在下、連続的に又は間欠的に、重合性不飽和単量体、またはエポキシ化合物（E）と重合性不飽和単量体との混合溶液を添加して乳化重合する方法により行うことができる。この方法では、添加する重合性不飽和単量体又は混合溶液は、乳化重合工程の初期と後期とで異なった組成のものを用いることができる。添加する混合溶液は、初期よりも後期のもののほうが、重合性不飽和単量体の割合は多く、通常、後期の溶液としては重合性不飽和単量体を用いられる。なお、エポキシ化合物（E）と、重合性不飽和単量体のうち不飽和カルボン酸またはアミノ基を有する化合物とは、乳化重合系で共存させてもよいが、反応を抑制するため、両者を共存させないほうが有利である。そのため、重合性不飽和単量体として、不飽和カルボン酸やアミノ基を有する化合物を用いて、多段重合をする場合、乳化重合の初期でエポキシ化合物（E）を含む粒子を生成させ、不飽和カルボン酸やアミノ基を有する化合物を含む重合性不飽和単量体は、乳化重合の後期に重合させる場合が多い。
- 10
15
20

- 乳化重合は、重合開始剤を用いて行うことができる。重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩、過酸化水素などの水溶性重合開始剤が挙げられ、水溶性のレゾックス型重合開始剤系を構成してもよい。また、重合体（F）の分子
- 25

量を調整するために、連鎖移動剤、例えば、カテコールなどのアルコール類、チオール類、メルカプタン類などを用いてもよい。

重合温度は、重合開始剤の種類に応じて、例えば40～100℃、好ましくは50～90℃、さらに好ましくは60～80℃程度である。

5 エマルジョン（例えば、エポキシ化合物（E）のエマルジョンなど）の調製や乳化重合に際して、乳化剤、例えば、アニオン系界面活性剤（例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルジフェニル
10 エーテルジスルホン酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸
ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウムなど）、ノニオン系
界面活性剤（例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキ
シエチレンオレイルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェ
ニルエーテル、オキシエチレン・オキシプロピレンブロックコポリマー
15 など）などの界面活性剤、ポリビニルアルコールや水溶性ポリマーなど
の保護コロイドを用いることができる。乳化剤の使用量は、例えば、エ
ポキシ化合物（E）および重合性不飽和単量体の総量に対して0.1～
20重量%、好ましくは0.5～10重量%、さらに好ましくは1～8
重量%程度である。

20 乳化重合により得られた分散体（高分子水系エマルジョン）における
ポリマー粒子は、均質構造であってもよく、異相構造（例えば、コア・
シェル構造、ミクロドメイン構造など）であってもよい。コア・シェル
構造としては、コア層がエポキシ化合物（E）、シェル層が重合体（F）
である場合が多い。ポリマー粒子の平均粒子径は、分散安定性、密着
25 性などを損なわない範囲、例えば、0.01～5 μm （例えば、0.01～1 μm ）、
好ましくは0.01～2 μm 、さらに好ましくは0.0

1 ~ 1 μ m 程度の範囲から選択できる。

なお、エマルジョンは pH 調整してもよく、pH は例えば 5 以上（例えば、5 ~ 10）、好ましくは 6 ~ 9 程度の中性 ~ 弱アルカリ性領域であつてもよい。

- 5 本発明の感熱性粘着剤 2 において、熱可塑性樹脂の含有量は、固体可塑剤 100 重量部に対して、例えば 15 ~ 200 重量部、好ましくは 18 ~ 150 重量部、さらに好ましくは 20 ~ 100 重量部程度である。熱可塑性樹脂の含有量が 15 重量部より少ないと、凝集力が低下して充分な接着強度が発現しない場合があり、また 200 重量部より多いと、
10 加熱時に充分な粘着性が発現しない場合が生じる。

- 本発明の感熱性粘着剤 2、特にエポキシ化合物（E）をコアとし重合体（F）をシェルとするポリマーを熱可塑性樹脂として含む感熱性粘着剤では、固体可塑剤によりまず前記重合体（F）が可塑化されて粘着性が発現し、被着体に貼り付き、その後エポキシ化合物（E）により強固
15 に接着するためか、優れた接着力、保持力及び耐水性が得られる。

（固体可塑剤など）

本発明の感熱性粘着剤 2 における固体可塑剤としては、前記本発明の熱可塑性樹脂組成物において用いられる固体可塑剤と同様のものを使用できる。固体可塑剤は単独で又は 2 種以上混合して使用できる。

- 20 本発明の感熱性粘着剤 2 は、必要に応じて粘着付与剤を含有していてもよい。使用し得る粘着付与剤としては、例えば、前記本発明の熱可塑性樹脂組成物の項で例示したものを使用できる。粘着付与剤は 2 種以上併用してもよい。粘着付与剤の含有量は特に限定されるものではないが、熱可塑性樹脂と固体可塑剤との組合せに応じて適宜選択でき、通常、
25 熱可塑性樹脂 100 重量部に対して 10 ~ 600 重量部程度であり、20 ~ 500 重量部程度が好ましい。

本発明の感熱性粘着剤 2 には、上記粘着付与剤の他に、特性を損なわない範囲で慣用の添加剤、例えば、成膜助剤、消泡剤、塗布性改良剤、増粘剤、滑剤、安定剤（酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤等）、帯電防止剤、ブロッキング防止剤（無機粒子、有機粒子等）を添加してもよい。成膜助剤としては、前記例示の化合物を使用できる。

本発明の感熱性粘着剤 2 は、溶媒を含まない形態で用いることもできるが、有機溶媒溶液又は水性組成物として使用することもできる。

前記水性組成物は、慣用の方法、例えば、（１）本発明の感熱性粘着剤 2 を構成する各成分を予め混合した後に水に溶解又は分散させる方法、（２）前記重合体（熱可塑性樹脂）の水溶液若しくはエマルジョン又は粘着付与剤の水溶液若しくはエマルジョンに固体可塑剤を溶解又は分散させた後に、これらの溶液若しくはエマルジョンを混合する方法、（３）固体可塑剤を水に溶解又は分散させておき、この溶液又は分散液に前記重合体の水溶液又はエマルジョン及び粘着付与剤の水溶液又はエマルジョンを混合する方法等により調製できる。固体可塑剤を上記エマルジョン又は水に溶解又は分散させる方法としては、熔融させた固体可塑剤を溶解又は分散させる方法、固体可塑剤を微粉末にしながら溶解又は分散させる方法、及び微粉末にした固体可塑剤を溶解又は分散させる方法等を例示することができる。

水性組成物のうちエマルジョン中の固体可塑剤の平均粒子径は、好ましくは $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ 程度であり、さらに好ましくは $1 \sim 15 \mu\text{m}$ 程度である。平均粒子径が $0.5 \mu\text{m}$ より小さいと耐ブロッキング性が低下したり、粉碎に時間を要して生産性が低下するおそれがある。平均粒子径が $20 \mu\text{m}$ を超えると塗工面がざらつき、ラベルの品質が低下するおそれがある。

本発明の感熱性粘着剤 2 を基材の少なくとも一方の面に塗工し、粘着

剤層を形成することにより、感熱性粘着シート（感熱性粘着シート1）を得ることができる。粘着剤層の形成法、及び用いる基材は、前記感熱性粘着剤1の場合と同様である。

- 5 本発明の感熱性粘着剤2及びこれにより得られる感熱性粘着シートによれば、熱可塑性樹脂がエポキシ化合物と、重合性不飽和単量体の重合体とで構成されているため、接着強度及び保持力に優れるとともに、高い耐水性を示す。

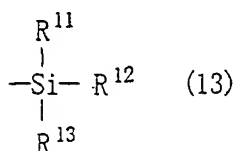
[感熱性粘着剤3]

- 10 本発明の感熱性粘着剤3は、熱可塑性樹脂として、加水分解性シリル基を含有する重合性不飽和単量体の重合体を含有している。

(重合体)

重合体を形成するための加水分解性シリル基を含有する重合性不飽和単量体（シリル基含有単量体）としては、下記式（13）で表されるシリル基を含む重合性不飽和単量体が挙げられる。

15



- 20 (式中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} は、同一又は異なって、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、ヒドロキシシル基、アミノ基、アミノオキシ基、アルキルチオ基を示す)

加水分解性シリル基は、通常、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{13}$ のうち少なくとも1つがハロゲン原子、アルコキシ基又はヒドロキシシル基である。

- 25 式（13）で表されるシリル基のハロゲン原子には、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子が含まれる。前記ハロゲン原子は、通常、塩素原子であ

る。

アルキル基には、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル基などの C_{1-10} アルキル基などが含まれる。アリール基には、例えば、フェニル基などの C_{6-10} アリール基などが含まれ、アラ
5 ルキル基には、例えば、ベンジル基などの C_{7-10} アラルキル基などが含まれる。

アルコキシ基には、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、 t -ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、オクチルオキシ、デシルオキシ、ドデシルオキシ基
10 などの C_{1-16} アルコキシ基などが含まれる。好ましいアルコキシ基は、 C_{1-4} アルコキシ基、特にメトキシ基、エトキシ基である。アルコキシ基には、例えば、メトキシエトキシ基などのアルコキシ-アルコキシ基も含まれる。

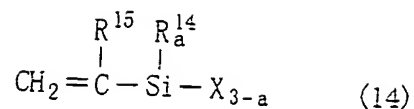
アリールオキシ基には、例えば、フェノキシ基などの C_{6-10} アリール
15 オキシ基などが含まれる。アシルオキシ基には、例えば、アセチルオキシ、プロピオニルオキシ、ブチリルオキシ基などの C_{2-6} アシルオキシ基などが含まれる。

アミノ基には、例えば、ジメチルアミノ基などの置換基を有していてもよいアミノ基などが含まれ、アミノオキシ基には、例えば、ジメチル
20 アミノオキシ基などの置換基を有していてもよいアミノオキシ基などが含まれる。アルキルチオ基には、例えば、メチルチオ、エチルチオ基などの C_{1-6} アルキルチオ基などが含まれる。

シリル基含有単量体には、例えば、次のような単量体が含まれる。

(a) ハロゲン含有単量体

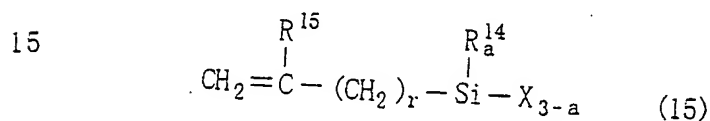
25 (a-1) 下記式(14)で表される化合物



- 5 (式中、 R^{14} は C_{1-10} アルキル基、 C_{8-10} アリール基又は C_{7-10} アラルキル基を示し、 R^{15} は水素原子又はメチル基を示す。 X はフッ素、塩素、臭素又はヨウ素原子を示す。 a は0～2の整数を示す)

このような単量体としては、例えば、ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビニルメチル
 10 フェニルクロロシラン、イソプロペニルトリクロロシラン、イソプロペニルメチルジクロロシラン、イソプロペニルジメチルクロロシラン、イソプロペニルメチルフェニルクロロシランなどが挙げられる。

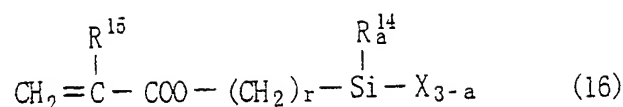
(a-2) 下記式 (15) で表される化合物



(式中、 r は1～12の整数を示す。 R^{14} 、 R^{15} 、 X 及び a は前記に同じ)

- 20 このような単量体としては、例えば、アリルトリクロロシラン、アリルメチルジクロロシラン、アリルジメチルクロロシランなどが挙げられる。

(a-3) 下記式 (16) で表される化合物

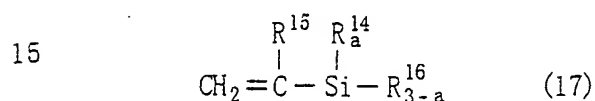


5 (式中、 R^{14} 、 R^{15} 、 X 、 a 及び r は前記に同じ)

このような単量体としては、例えば、2-(メタ)アクリロキシエチルトリクロロシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリクロロシラン、2-(メタ)アクリロキシエチルメチルジクロロシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルメチルジクロロシラン、2-(メタ)アクリロキシエチルジメチルクロロシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルジメチルクロロシランなどが挙げられる。

(b) アルコキシ基やアリアルオキシ基含有単量体

(b-1) 下記式 (17) で表される化合物



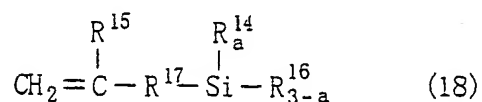
(式中、 R^{16} は C_{1-16} アルコキシ基を示す。 R^{14} 、 R^{15} 及び a は前記に同じ)

20 このような単量体には、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ビニルトリ(ヘキシルオキシ)シラン、ビニルトリ(オクチルオキシ)シラン、ビニルトリ(デシルオキシ)シラン、ビニルトリ(ドデシルオキシ)シラン、ビニルジメトキシメチルシラン、ビニルジエトキシメチルシラン、ビニルメトキシジメチルシラン、ビニルエトキシジメチルシラン、ビニルブトキシジメチルシラン、ビニルジフェニルエトキシシラン、イソプロペニル

トリメトキシシラン、イソプロペニルトリエトキシシラン、イソプロペ
 ニルトリブトキシシラン、イソプロペニルトリ（ヘキシルオキシ）シラ
 ン、イソプロペニルトリ（オクチルオキシ）シラン、イソプロペニルト
 リ（デシルオキシ）シラン、イソプロペニルトリ（ドデシルオキシ）シ
 5 ラン、イソプロペニルジメトキシメチルシラン、イソプロペニルジエト
 キシメチルシラン、イソプロペニルメトキシジメチルシラン、イソプロ
 ペニルエトキシジメチルシラン、イソプロペニルブトキシジメチルシラ
 ン、ビニルトリス（２－メトキシエトキシ）シランなどが含まれる。

（b－２）下記式（18）で表される化合物

10

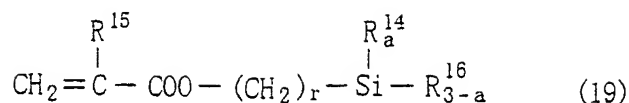


（式中、 R^{17} は C_{1-12} アルキレン基又はフェニレン基を示す。 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及び a は前記に同じ）
 15

このような単量体としては、例えば、アリルトリメトキシシラン、ビ
 ニルデシルトリメトキシシラン、ビニルオクチルトリメトキシシラン、
 ビニルフェニルトリメトキシシラン、ビニルフェニルジメトキシメチル
 シラン、ビニルフェニルメトキシジメチルシラン、イソプロペニルフェ
 20 ニルトリメトキシシラン、イソプロペニルフェニルジメトキシメチルシ
 ラン、イソプロペニルフェニルメトキシジメチルシランなどが挙げられ
 る。

（b－３）下記式（19）で表される化合物

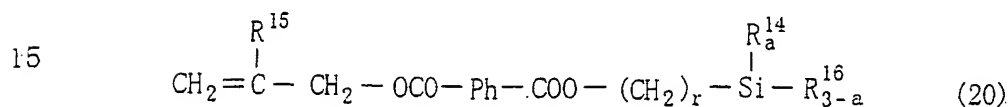
25



5 (式中、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 a 及び r は前記に同じ)

このような単量体としては、例えば、2-(メタ)アクリロキシエチルトリメトキシシラン、2-(メタ)アクリロキシエチルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルジエトキシメチルシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリス(2-メトキシエトキシ)シランなどが例示される。

(b-4) 下記式(20)で表される化合物



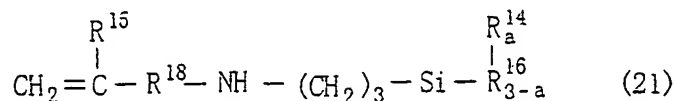
(式中、Ph はフェニレン基を示す。 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 a 及び r は前記に同じ)

20 このような化合物には、例えば、3-[2-(アリルオキシカルボニル)フェニルカルボニルオキシ]プロピルトリメトキシシラン、3-[2-(アリルオキシカルボニル)フェニルカルボニルオキシ]プロピルジメトキシメチルシラン、3-[2-(アリルオキシカルボニル)フェニルカルボニルオキシ]プロピルメトキシジメチルシラン、3-[2-(イソプロペニルメトキシカルボニル)フェニルカルボニルオキシ]プロピルトリメトキシシラン、3-[2-(イソプロペニルメトキシカル

ボニル) フェニルカルボニルオキシ] プロピルジメトキシメチルシラン、3-[2-(イソプロペニルメトキシカルボニル) フェニルカルボニルオキシ] プロピルメトキシジメチルシランなどが含まれる。

(b-5) 下記式 (21) で表される化合物

5



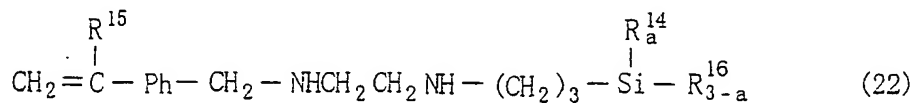
(式中、 R^{18} は、フェニレン基又は $-\text{Ph}-\text{CH}_2-$ (Ph はフェニレン基を示す)を示す。 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及び a は前記に同じ)

10

このような単量体としては、例えば、3-(ビニルフェニルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、3-(ビニルフェニルアミノ)プロピルトリエトキシシラン、3-(ビニルベンジルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、3-(ビニルベンジルアミノ)プロピルトリエトキシシランなどが例示される。

15

(b-6) 下記式 (22) で表される化合物



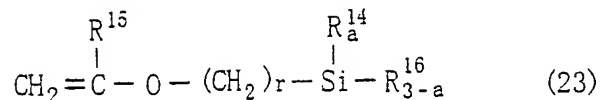
20

(式中、 Ph はフェニレン基を示す。 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及び a は前記に同じ)

このような単量体には、例えば、3-[2-(N-ビニルフェニルメチルアミノ)エチルアミノ]プロピルトリメトキシシラン、3-[2-(N-イソプロペニルフェニルメチルアミノ)エチルアミノ]プロピルトリメトキシシランなどが含まれる。

25

(b-7) 下記式 (23) で表される化合物

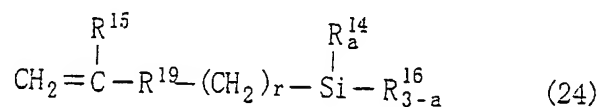


5

(式中、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 a 及び r は前記に同じ)

このような単量体としては、例えば、2-（ビニルオキシ）エチルトリメトキシシラン、3-（ビニルオキシ）プロピルトリメトキシシラン、4-（ビニルオキシ）ブチルトリエトキシシラン、2-（イソプロペ
10 ニルオキシ）エチルトリメトキシシランなどが挙げられる。

(b-8) 下記式 (24) で表される化合物



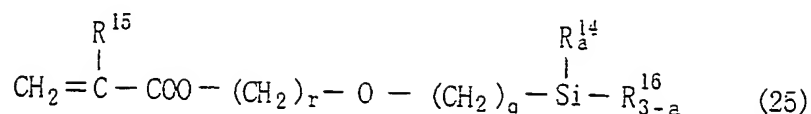
15

(式中、 R^{19} は $-\text{CH}_2\text{O}-$ 又は $-\text{CH}_2\text{O}\text{C}\text{O}-$ を示す。 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 a 及び r は前記に同じ)

このような単量体には、例えば、3-（アリルオキシ）プロピルトリメトキシシラン、10-（アリルオキシカルボニル）デシルトリメトキシ
20 シラン、3-（イソプロペニルメチルオキシ）プロピルトリメトキシシラン、10-（イソプロペニルメチルオキシカルボニル）デシルトリメトキシシランなどが含まれる。

(b-9) 下記式 (25) で表される化合物

25



- 5 (式中、 q は 1 ～ 12 の整数を示す。 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 a 及び r は前記に同じ)

このような単量体としては、例えば、3-[(メタ)アクリロキシエトキシ]プロピルトリメトキシシラン、3-[(メタ)アクリロキシエトキシ]プロピルジメトキシメチルシランなどが挙げられる。

- 10 また、シリル基含有単量体は、例えば、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジエトキシシラン、ジビニルジ(β-メトキシエトキシ)シランなどのジビニル基含有化合物であってもよい。シリル基含有単量体は単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。好ましいシリル基含有単量体には、取扱性、経済性および副反応の抑制などの点から、
15 例えば、アルコキシシリル基を含有するビニル系単量体(特に(メタ)アクリル系単量体)が含まれる。

- 本発明においては、前記重合体は前記シリル基含有単量体のみで構成されていてもよいが、通常、前記シリル基含有単量体と共重合性不飽和単量体(共重合成分)とで構成されている。このような共重合成分とし
20 ては、例えば、(メタ)アクリル系単量体、芳香族ビニル類、不飽和カルボン酸類、ビニルエステル類、ハロゲン含有ビニル類、ビニルエーテル類(例えば、ビニルエチルエーテルなど)、ビニルケトン類(例えば、メチルビニルケトンなど)、ビニル異項環化合物(例えば、N-ビニルピロリドン、N-ビニルイミダゾールなどのN-ビニル化合物、ビニル
25 ピリジンなど)、オレフィン系単量体(例えば、エチレン、プロピレンなど)、アリル化合物(例えば、酢酸アリルなどのアリルエステルな

ど) などが含まれる。共重合成分は単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

共重合成分の(メタ)アクリル系単量体には、例えば、(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド類、(メタ)アクリロニトリルなどが含まれる。

(メタ)アクリレートには、例えば、アルキル(メタ)アクリレート[例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、
10 ーブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレートなどの C_{1-18} アルキル(メタ)アクリレートなど]、シクロアルキル(メタ)アクリレート[例えば、シクロヘキシル(メタ)アクリレートなど]、アリール(メタ)アクリレート
15 [例えば、フェニル(メタ)アクリレートなど]、アラルキル(メタ)アクリレート[例えば、ベンジル(メタ)アクリレートなど]、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート[例えば、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどのヒドロキシ- C_{2-4} アルキル(メタ)アクリレートなど]、グリシジル(メタ)アクリレート、ジアルキルアミノ-アルキル(メタ)アクリレート[例えば、2-
20 -(ジメチルアミノ)エチル(メタ)アクリレート、2-(ジエチルアミノ)エチル(メタ)アクリレートなどのジ C_{1-4} アルキルアミノ- C_{2-4} アルキル(メタ)アクリレートなど]が含まれる。

(メタ)アクリルアミド類には、例えば、(メタ)アクリルアミド、
25 ヒドロキシアルキル(メタ)アクリルアミド[例えば、N-メチロール(メタ)アクリルアミドなどのN-ヒドロキシ- C_{1-4} アルキル(メタ

) アクリルアミドなど]、アルコキシアルキル (メタ) アクリルアミド [例えば、N-メトキシメチル (メタ) アクリルアミドなどのN-C₁₋₄アルコキシ-C₁₋₄アルキル (メタ) アクリルアミドなど]、ジアセトン (メタ) アクリルアミドなどが含まれる。

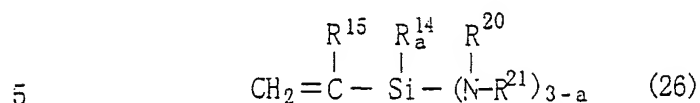
- 5 好ましい (メタ) アクリル系単量体には、例えば、(メタ) アクリレート [例えば、C₁₋₁₈アルキル (メタ) アクリレート、ヒドロキシ-C₂₋₄アルキル (メタ) アクリレート、グリシジル (メタ) アクリレート、ジC₁₋₄アルキルアミノ-C₂₋₄アルキル (メタ) アクリレートなど]、(メタ) アクリルアミド類などが含まれる。さらに好ましい (メタ)
- 10 アクリル系単量体には、C₂₋₁₀アルキルアクリレート、C₁₋₆メタクリレート、ヒドロキシ-C₂₋₃アルキル (メタ) アクリレート、グリシジル (メタ) アクリレート、ジC₁₋₃アルキルアミノ-C₂₋₃アルキル (メタ) アクリレートが含まれる。

- 不飽和カルボン酸類には、例えば、不飽和モノカルボン酸 [例えば、
- 15 (メタ) アクリル酸、クロトン酸などのエチレン系不飽和モノカルボン酸など]、不飽和多価カルボン酸 [例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などのエチレン系不飽和多価カルボン酸又はその酸無水物 (無水マレイン酸など) 若しくはエステル類 (例えば、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノブチルなどの2価カルボン酸のモノアルキルエステルなど) など] などが含まれる。好ましい不飽和カルボン酸には、例え
- 20 ば、(メタ) アクリル酸などのモノカルボン酸、マレイン酸などの多価カルボン酸又はその酸無水物若しくはエステル類などが含まれる。

- 芳香族ビニル類には、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンなどが含まれ、スチレンを用いる場合が多い。ビニルエステ
- 25 ル類には、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バーサチック酸ビニル (V e o V a など) などが含まれる。ハロゲン含有ビニル類には

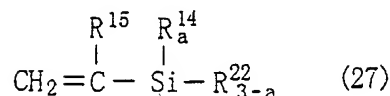
、例えば、塩化ビニル、塩化ビニリデンなどが含まれる。

また、共重合成分として、例えば、式 (26)



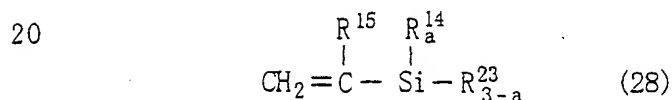
(式中、 R^{20} 、 R^{21} は同一又は異なって、 C_{1-10} アルキル基を示す。 R^{14} 、 R^{15} 及び a は前記に同じ)

で表される化合物 [例えば、ビニルビス (ジメチルアミノ) メチルシランなど]、式 (27)



15 (式中、 R^{22} は C_{2-6} アシル基を示す。 R^{14} 、 R^{15} 及び a は前記に同じ)

で表される化合物 [例えば、ビニルトリ (アセチルオキシ) シラン、ビニルジ (アセチルオキシ) メチルシランなど]、式 (28)



(式中、 R^{23} は C_{6-10} アリールオキシ基を示す。 R^{14} 、 R^{15} 及び a は前記に同じ)

25 で表される化合物 (例えば、ビニルトリフェノキシシランなど) などのシリル基含有単量体を使用してもよい。

本発明では、共重合成分として、通常、ハードモノマー〔例えば、（メタ）アクリル酸メチル、スチレンなどのガラス転移温度 $80 \sim 120^{\circ}\text{C}$ （特に $90 \sim 105^{\circ}\text{C}$ ）程度の単独重合体を形成する単量体成分〕と、ソフトモノマー〔例えば、アクリル酸 C_{2-10} アルキルエステルなどのガラス転移温度 $-85 \sim -10^{\circ}\text{C}$ （特に $-85 \sim -20^{\circ}\text{C}$ ）程度の単独重合体を形成する単量体成分〕とを組み合わせ用いる場合が多い。一方、共重合成分として、カルボキシル基やアミノ基などのイオン性官能基を有する単量体成分〔例えば、ジアルキルアミノ−アルキル（メタ）アクリレートなど〕を用いると、乳化剤を用いることなく、水性樹脂組成物を得ることができる。

シリル基含有単量体と、共重合成分（ハードモノマー、ソフトモノマー、イオン性基含有単量体）とを用いて重合体を構成する場合、各単量体成分の使用量は、例えば、下記の範囲から選択できる。

①シリル基含有単量体

0.05～30重量%〔例えば、0.1～20重量%、好ましくは0.5～15重量%、さらに好ましくは1～10重量%〕

②共重合成分

70～99.95重量%〔例えば、80～99.9重量%、好ましくは85～99重量%、さらに好ましくは90～98重量%〕

この共重合成分は、例えば、次のような単量体（ハードモノマー、ソフトモノマー、イオン性基含有単量体）で構成できる。

1) ハードモノマー

10～90重量%〔例えば、15～85重量%、好ましくは20～80重量%、さらに好ましくは25～75重量%、特に30～70重量%〕

2) ソフトモノマー

10～90重量% [例えば、15～85重量%、好ましくは20～80重量%、さらに好ましくは25～75重量%、特に30～70重量%]

3) イオン性基含有単量体

5 0～80重量% [例えば、0～70重量%、好ましくは0～60重量%、さらに好ましくは0～50重量%、特に0～40重量%]。

本発明において好ましい重合体には、構成単量体（シリル基含有単量体、共重合性成分）として少なくとも1種の（メタ）アクリル系単量体を含む重合体（アクリル系重合体）が含まれる。特に好ましい重合体は、
10 構成単量体として、アルコキシシリル基を含有するビニル系単量体（特に（メタ）アクリル系単量体）及び共重合成分としての（メタ）アクリル系単量体とを含む共重合体である。

前記重合体は、慣用の方法、例えば、溶液重合、乳化重合、懸濁重合、塊状重合などにより得ることができる。前記重合体は水溶液又は水性
15 エマルジョンの形態で得る場合が多い。前記水性エマルジョンにおける重合体粒子の平均粒子径は、分散安定性、密着性などを損なわない範囲、例えば、0.01～2 μm （例えば、0.01～1 μm ）、好ましくは0.01～0.5 μm 、さらに好ましくは0.01～0.3 μm 程度の範囲から選択できる。

20 前記重合体（熱可塑性樹脂）を水溶液又は水性エマルジョンとして得る方法としては、例えば、(1) (1-1) 前記一般式 (13) で表されるシリル基を含有するビニル系単量体と、カルボキシル基やアミノ基などのイオン性官能基を有する共重合成分とを共重合させた重合体を、アルカリ（例えば、トリエチルアミンなどのアルキルアミン、モルホリンなどの環状アミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン、ピ
25 リジン、アンモニアなど）や酸 [例えば、無機酸（例えば、塩酸、硫酸

など)、有機酸(例えば、酢酸、プロピオン酸などのカルボン酸、スルホン酸など)など]を用いて溶解又は分散させる方法、(1-2)重合体を乳化剤により溶解又は乳化分散させる方法、(2)乳化重合法などを採用できる。前記(1-1)、(1-2)の方法において、重合体は、溶液重合により調製してもよく、乳化重合、懸濁重合、塊状重合などにより調製してもよい。なお、重合は、バッチ式、連続式であってもよい。

溶液重合では、有機溶剤[例えば、アルコール(例えば、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノールなど)、芳香族炭化水素(例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンなど)、脂肪族炭化水素(例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなど)、脂環族炭化水素(例えば、シクロヘキサンなど)、エステル(例えば、酢酸エチル、酢酸*n*-ブチルなど)、ケトン(例えば、アセトン、メチルエチルケトンなど)、エーテル(例えば、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなど)など]の存在下、重合を行うことができる。有機溶剤は、単独で又は2種以上組み合わせて使用してもよい。有機溶剤としては、通常、イソプロパノールなどのアルコール、トルエンなどの芳香族炭化水素、メチルエチルケトンなどのケトンなどが使用される。

有機溶剤の使用量は、特に制限されず、例えば、単量体(シリル基含有単量体及び共重合成分)の総量に対して、有機溶剤/単量体の総量=0.1/1~5/1(重量比)、好ましくは0.5/1~2/1(重量比)程度の範囲から選択できる。

溶液重合では、電子線または紫外線の照射や加熱により重合を開始してもよいが、重合開始剤を用いて重合を開始する場合が多い。

重合開始剤としては、例えば、アゾ化合物[例えば、アゾビスイソブチロニトリル、2,2-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、アゾビスシアノ吉草酸、2,2-アゾビス(2-アミジノプロパン)]

ハイドロクロライド、2, 2-アゾビス(2-アミジノプロパン) アセテートなど]、無機過酸化物(例えば、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩、過酸化水素)、有機過酸化物[例えば、過酸化ベンゾイル、ジ-tert-ブチルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジ(2-エトキシエチル)パーオキシジカーボネート]及びレドックス触媒[例えば、亜硫酸塩もしくは重亜硫酸塩(例えば、アルカリ金属塩、アンモニウム塩など)、L-アスコルビン酸、エリソルビン酸などの還元剤と、過硫酸塩(例えば、アルカリ金属塩、アンモニウム塩など)、過酸化物などの酸化剤との組合せからなる触媒系]などが例示できる。重合開始剤は単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

重合開始剤の使用量は、例えば、単量体(シリル基含有単量体及び共重合成分)の総重量に対して0.001~20重量%、好ましくは0.01~10重量%(例えば、0.1~10重量%)程度の範囲から選択できる。

溶液重合における反応温度は、例えば50~150℃、好ましくは70~130℃程度である。また、反応時間は、例えば1~10時間、好ましくは2~7時間程度である。なお、重合の終点は、赤外吸収スペクトルにおける二重結合の吸収(例えば、 1648 cm^{-1})の消滅、またはガスクロマトグラフィーを用いて、未反応の単量体の減少などにより確認することができる。

重合体の乳化に際しては、乳化剤、例えば、アルキル硫酸エステル塩、アルキルアリールスルホン酸塩、アルキルリン酸エステル塩あるいは脂肪酸塩などのアニオン系界面活性剤、アルキルアミン塩、アルキル四級アンモニウム塩などのカチオン系界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ある

いはプルロニック型などの非イオン系界面活性剤、カルボン酸塩型（アミノ酸型、ベタイン型など）あるいはスルホン酸塩型などの両性界面活性剤を用いることができる。なお、エマルジョンはpH調整剤によりpH調整してもよい。

- 5 なお、重合体にアミノ基、イミド基やカチオン形成性基などのカチオン性基が含まれている場合、酸を用いると親水性が向上し、重合体を容易に溶解又は乳化することができる。このような酸としては、例えば、無機酸（例えば、塩酸、リン酸、硫酸、硝酸など）、有機酸〔例えば、蟻酸、酢酸、プロピオン酸などの飽和脂肪族モノカルボン酸；シュウ酸、アジピン酸などの飽和脂肪族ポリカルボン酸；（メタ）アクリル酸などの不飽和脂肪族モノカルボン酸；マレイン酸、イタコン酸などの不飽和脂肪族ポリカルボン酸；乳酸、クエン酸などの脂肪族オキシカルボン酸など〕などが例示できる。
- 10

- 重合体がカルボキシル基などの酸性基を有する場合、塩基を用いると重合体を容易に溶解又は乳化することができる。このような塩基には、例えば、有機塩基（例えば、トリエチルアミンなどのアルキルアミン、モルホリンなどの環状アミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン、ピリジンなど）、無機塩基（例えば、アンモニア、アルカリ金属水酸化物など）などが含まれる。
- 15

- 20 酸の使用量は、例えば、カチオン性基の合計モルに対して酸／カチオン性基＝

0.3／1～1.5／1（モル比）程度の範囲から選択できる。

 塩基の使用量は、例えば、酸性基の合計モルに対して塩基／酸性基＝0.3／1～1.5／1（モル比）程度の範囲から選択できる。

- 25 溶液重合により得られた重合体の乳化は、有機溶剤の存在下又は非存在下で行うことができる。有機溶剤の存在下、重合体を溶解又は乳化分

散する場合、有機溶剤としては、水溶性の有機溶剤（例えば、イソプロパノールなどのアルコールなど）を用いる場合が多い。有機溶剤の存在下、重合体を乳化した場合、乳化後、有機溶剤を蒸発などにより除去してもよく、エマルジョンは有機溶剤を含有してもよい。なお、重合体を
5 乳化する前に有機溶剤を除去する場合、低沸点の有機溶剤（例えば、メチルエチルケトンなどのケトン）を用いる場合が多い。

溶液重合により得られた重合体を、有機溶剤の存在下、乳化する場合、重合体を含む有機溶液に添加剤（例えば、乳化剤、pH調整剤、酸など）を添加した後、水を添加して乳化できる。この場合、水は、滴下などにより徐々に添加するのが好ましい。乳化するときの温度は、低温の方が好ましく、例えば70℃以下（例えば5～70℃）、好ましくは50℃以下（例えば10～50℃）程度の範囲から選択できる。
10

水を添加して乳化した後の有機溶剤の除去は、例えば80℃以下（例えば5～80℃程度）の温度、常圧又は減圧下（例えば0.0001～1気圧程度）で行う場合が多い。
15

また、単量体（シリル基含有単量体及び共重合成分）の乳化重合は、慣用の乳化重合方法に準じて行うことができ、例えば、単量体の一括仕込み法（例えば、水性媒体に単量体を一括して仕込んで重合する方法）、単量体添加法（水性媒体に単量体を添加して重合する方法）などを採用できる。単量体は、予め乳化したプレエマルジョンとして用いてもよい。このエマルジョンの調製に際しては、共重合成分として重合性の乳化剤を用いて乳化してもよく、乳化剤を用いて乳化してもよい。
20

乳化重合に用いられる重合開始剤としては、前記溶液重合における重合開始剤のうち無機過酸化物（例えば、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩、過酸化水素など）などの水溶性の重合開始剤を用いることができ、水溶性のレッドックス型重合開始
25

剤系を構成してもよい。

重合性の乳化剤としては、例えば、慣用の各種重合性乳化剤〔例えば、重合性基として（メタ）アリル基や（メタ）アクリル基を含み、かつ乳化機能基として第4級アンモニウム塩、第3級アミン塩、アミノ基、イミド基などのカチオン性基、スルホン酸塩、カルボン酸塩などのアニオン性基、またはエチレンオキシド基などの非イオン性基を含むものなど〕を使用できる。重合性乳化剤の使用量は、例えば、単量体の総量に対して0.1～20重量%、好ましくは0.5～10重量%程度の範囲から選択できる。

乳化重合で用いることができる乳化剤としては、前記溶液重合により得られた重合体の乳化に際して使用できる乳化剤などが挙げられる。また、乳化重合安定化などのため、保護コロイド剤（例えば、部分鹼化ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなど）を用いてもよい。なお、エマルジョンは、pH調整をしてもよい。

なお、乳化重合における温度などの条件は、前記溶液重合と同じ条件であってもよい。

溶液重合や乳化重合では、重合体の分子量を調整するために、連鎖移動剤、例えば、カテコールなどのアルコール又はフェノール類、チオール類、メルカプタン類（例えば、n-ラウリルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシランなど）を用いてもよい。

前記重合体の重量平均分子量（ M_w ）は、例えば10万～800万、好ましくは20万～700万、さらに好ましくは30万～500万程度である。また、前記重合体のガラス転移温度（ T_g ）は、例えば-10

～70℃、好ましくは－5～50℃、さらに好ましくは0～40℃程度である。ガラス転移温度が－10℃より低いと、感熱性粘着シートとした場合にブロッキングを起こしやすくなり、70℃を越えると接着性が低下しやすくなる。

- 5 本発明の感熱性粘着剤3において、熱可塑性樹脂の含有量は、固体可塑剤100重量部に対して、例えば15～200重量部、好ましくは18～150重量部、さらに好ましくは20～100重量部程度である。熱可塑性樹脂の含有量が15重量部より少ないと、凝集力が低下して十分な接着強度が発現しない場合があり、また200重量部より多いと、
10 加熱時に十分な粘着性が発現しない場合が生じる。

本発明では、熱可塑性樹脂を構成する単量体として、加水分解性シリル基を含有する重合性不飽和単量体を用いるため、架橋により分子量の高い重合体を得られ、凝集力が強くなるためか、感熱性粘着剤として使用した場合の接着力、保持力及び耐水性が著しく向上する。

- 15 (固体可塑剤など)

本発明の感熱性粘着剤3における固体可塑剤としては、前記本発明の熱可塑性樹脂組成物において用いられる固体可塑剤と同様のものを使用できる。固体可塑剤は単独で又は2種以上混合して使用できる。

- 20 本発明の感熱性粘着剤3は、必要に応じて粘着付与剤を含有していてもよい。使用し得る粘着付与剤としては、例えば、前記本発明の熱可塑性樹脂組成物の項で例示したものを使用できる。粘着付与剤は2種以上併用してもよい。粘着付与剤の含有量は特に限定されるものではないが、熱可塑性樹脂と固体可塑剤との組合せに応じて適宜選択でき、通常、熱可塑性樹脂100重量部に対して10～600重量部程度であり、
25 0～500重量部程度が好ましい。

本発明の感熱性粘着剤3には、上記粘着付与剤の他に、特性を損なわ

ない範囲で慣用の添加剤、例えば、成膜助剤、消泡剤、塗布性改良剤、増粘剤、滑剤、安定剤（酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤等）、帯電防止剤、ブロッキング防止剤（無機粒子、有機粒子等）を添加してもよい。成膜助剤としては、前記例示の化合物を使用できる。

- 5 本発明の感熱性粘着剤 3 は、溶媒を含まない形態で用いることもできるが、有機溶媒溶液又は水性組成物として使用することもできる。

前記水性組成物は、慣用の方法、例えば、前記感熱性粘着剤 2 の項に示した方法により行うことができる。

- 10 水性組成物のうちエマルジョン中の固体可塑剤の平均粒子径は、好ましくは $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ 程度であり、さらに好ましくは $1 \sim 15 \mu\text{m}$ 程度である。平均粒子径が $0.5 \mu\text{m}$ より小さいと耐ブロッキング性が低下したり、粉碎に時間を要して生産性が低下するおそれがある。平均粒子径が $20 \mu\text{m}$ を超えると塗工面がざらつき、ラベルの品質が低下するおそれがある。

- 15 本発明の感熱性粘着剤 3 を基材の少なくとも一方の面に塗工し、粘着剤層を形成することにより、感熱性粘着シート（感熱性粘着シート 1）を得ることができる。粘着剤層の形成法、及び用いる基材は、前記感熱性粘着剤 1 の場合と同様である。

- 20 本発明の感熱性粘着剤 3 及びこれにより得られる感熱性粘着シートによれば、熱可塑性樹脂として加水分解性シリル基含有単量体の重合体を用いるので、接着強度及び保持力に優れるとともに、高い耐水性を示す。

〔感熱性粘着剤 4〕

- 25 本発明の感熱性粘着剤 4 は、バインダー樹脂としての熱可塑性樹脂と、固体可塑剤とを含有している。

（熱可塑性樹脂）

熱可塑性樹脂としては、前記本発明の熱可塑性樹脂組成物の項で例示した熱可塑性樹脂を使用できる。好ましい熱可塑性樹脂も前記と同様である。

本発明の重要な特徴は、前記熱可塑性樹脂の重量平均分子量 (M_w) が 10 万～50 万の範囲にある点にある。上記重量平均分子量 (M_w) は、好ましくは 12 万～40 万、さらに好ましくは 15 万～30 万程度である。熱可塑性樹脂の重量平均分子量が 10 万未満であると、接着強度が小さく、放置しているだけで剥離してしまう。また、熱可塑性樹脂の重量平均分子量が 50 万を越えると、接着強度が大きすぎて、実質的に手でもって剥がすことが不可能となる。

熱可塑性樹脂の重量平均分子量の調整は、例えば、連鎖移動剤の添加により行うことができる。この連鎖移動剤としては、例えば、カテコールなどのアルコール又はフェノール類、チオール類、メルカプタン類（例えば、*n*-ラウリルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタンなど）などが例示できる。また、熱可塑性樹脂の重量平均分子量の調整は、他の慣用の方法、例えば、重合時における重合開始剤の量、反応温度、反応時間、単量体の仕込み方法等の反応条件を適宜選択することにより行うこともできる。

熱可塑性樹脂のガラス転移温度 (T_g) は、被着物の種類等を考慮し、粘着シートとした場合の接着性及び耐ブロッキング性を損なわない範囲で適宜選択でき、一般には $-10 \sim 70^\circ\text{C}$ 程度、好ましくは $-5 \sim 50^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $0 \sim 40^\circ\text{C}$ 程度である。ガラス転移温度が -10°C 未満の場合には、粘着シートとした場合にブロッキングが起きやすくなり、 70°C を越えると、接着性が低下しやすくなる。

本発明の感熱性粘着剤 4 において、熱可塑性樹脂の含有量は、固体可塑剤 100 重量部に対して、例えば 15～200 重量部、好ましくは 1

8～150重量部、さらに好ましくは20～100重量部程度である。熱可塑性樹脂の含有量が15重量部より少ないと、凝集力が低下して十分な接着強度が発現しない場合があり、また、200重量部より多いと、加熱時に十分な接着力が発現しない場合が生じる。

- 5 前記熱可塑性樹脂の調製法としては、特に制限はなく、慣用の方法、例えば、溶液重合、乳化重合、懸濁重合、塊状重合等を用いることができる。なお、重合の方式は、バッチ式、連続式の何れであってもよい。前記熱可塑性樹脂は水性エマルジョンなどの水性混合液の形態で得る場合が多い。前記水性エマルジョンにおける熱可塑性樹脂の粒子の平均粒
10 子径は、例えば0.01～2 μ m、好ましくは0.01～0.5 μ m程度である。前記熱可塑性樹脂を水性エマルジョンとして得る方法としては、例えば、溶液重合等により得られた重合体を乳化剤により乳化分散させる方法、単量体を乳化重合する方法などが挙げられる。

- 15 溶液重合の方法、溶液重合で得られた重合体を乳化する方法、及び乳化重合の方法は、前記本発明の感熱性粘着剤3の場合と同様である。

(固体可塑剤など)

- 本発明において使用し得る固体可塑剤としては、加熱時に熔融し、上記熱可塑性樹脂を可塑化して粘着性を発現させることができるものであればよく、フタル酸ジシクロヘキシルが一般的によく使用される。使用
20 し得る他の固体可塑剤としては、例えば、前記本発明の熱可塑性樹脂組成物において用いられる固体可塑剤と同様のものを使用できる。固体可塑剤は単独で又は2種以上混合して使用できる。

- 本発明の感熱性粘着剤4は、必要に応じて粘着付与剤を含有してもよい。使用し得る粘着付与剤としては、例えば、前記本発明の熱可塑性樹脂組成物の項で例示したものを使用できる。粘着付与剤は2種以上
25 併用してもよい。粘着付与剤の含有量は特に限定されるものではないが

、熱可塑性樹脂と固体可塑剤との組合せに応じて適宜選択でき、通常、固体可塑剤 100 重量部に対して 3 ~ 200 重量部、好ましくは 5 ~ 100 重量部程度である。

5 本発明の感熱性粘着剤 4 には、上記粘着付与剤の他に、特性を損なわない範囲で慣用の添加剤、例えば、成膜助剤、消泡剤、塗布性改良剤、増粘剤、滑剤、安定剤（酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤等）、帯電防止剤、ブロッキング防止剤（無機粒子、有機粒子等）を添加してもよい。成膜助剤としては、前記例示の化合物を使用できる。

10 本発明の感熱性粘着剤 4 は、溶媒を含まない形態で用いることもできるが、有機溶媒溶液又は水性組成物として使用することもできる。

前記水性組成物は、慣用の方法、例えば、前記感熱性粘着剤 2 の項に示した方法により行うことができる。

15 なお、熱可塑性樹脂等の分散に用いる分散剤としては、特に限定されるものではなく、従来より公知のアニオン系、ノニオン系の何れをも使用することができる。アニオン系分散剤としては、カルボン酸塩、硫酸エステル塩、スルホン酸塩、リン酸エステル塩等を挙げることができ、カルボン酸アンモニウム塩が好ましい。ノニオン系分散剤としては、ポリエチレングリコール型のもの、多価アルコール型のもの等を挙げることができる。

20 水性組成物のうちエマルジョン中の固体可塑剤の平均粒子径は、好ましくは 0.5 ~ 20 μm 程度であり、さらに好ましくは 1 ~ 15 μm 程度である。平均粒子径が 0.5 μm より小さいと耐ブロッキング性が低下したり、粉碎に時間を要して生産性が低下するおそれがある。平均粒子径が 20 μm を超えると塗工面がざらつき、ラベルの品質が低下する
25 おそれがある。

本発明の感熱性粘着剤 4 を基材の少なくとも一方の面に塗工し、粘着

剤層を形成することにより、感熱性粘着シート（感熱性粘着シート１）を得ることができる。粘着剤層の形成法、及び用いる基材は、前記感熱性粘着剤１の場合と同様である。

本発明の感熱性粘着剤４及びこれにより得られる感熱性粘着シートによれば、熱可塑性樹脂の重量平均分子量が特定の範囲にあるので、被着体に貼付した場合、実用上十分な接着強度が得られるとともに、熱水、スチーム、水性溶媒等を使用することなく、手によって容易に剥離、除去できる。また、貼付してから所定期間経過した後においても、被着体に粘着剤層を残存させることなく、しかも容易に剥離することができる。そのため、回収して何度も使用されるビール瓶、資源としてリサイクルされるペットボトル等に好適に使用することができる。

〔感熱性粘着剤５〕

本発明の水性感熱性粘着剤（感熱性粘着剤５）は、熱可塑性樹脂、粘着付与剤及び固体可塑剤を含有し、且つ前記固体可塑剤の融点に対する、前記水性感熱性粘着剤を基材シート上において４０℃で２分間加熱することにより形成される感熱性粘着剤層における固体可塑剤の融点降下が３℃未満であることを特徴とする。

なお、「感熱性粘着剤層における固体可塑剤の融点」とは、例えば示差熱分析における吸熱ピークから求めた感熱性粘着剤中の固体可塑剤のみの融点をいう。このように感熱性粘着剤中における固体可塑剤の融点を求めることができるのは、本発明の水性感熱性粘着剤を基材シートの少なくとも一方の面に塗工し乾燥させて得られる感熱性粘着シートにおいては、固体可塑剤が感熱性粘着剤中で熱可塑性樹脂等の他の成分とほとんど相溶せず、微細な粒子として存在しているからである。

本発明においてバインダー樹脂として使用される熱可塑性樹脂としては、前記本発明の熱可塑性樹脂組成物の項で例示した熱可塑性樹脂を使

用できる。熱可塑性樹脂は2種以上併用してもよい。前記熱可塑性樹脂のうち、感熱性粘着剤層における固体可塑剤の融点降下が3℃未満となるという観点から、アクリル系重合体が好ましい。

本発明における固体可塑剤は、上述のように熱可塑性樹脂及び粘着付与剤とほとんど相溶しておらず、微細な粒子として感熱性粘着層中に散在していると考えられる。この粒子状の固体可塑剤は、感熱性粘着シートの加熱により上記熱可塑性樹脂及び粘着付与剤と相溶してこれらを溶解させることにより、粘着性を発現させる。このような固体可塑剤として、フタル酸ジシクロヘキシルが一般的によく使用される。使用し得る他の固体可塑剤としては、例えば、前記本発明の熱可塑性樹脂組成物において用いられる固体可塑剤と同様のものを使用できる。固体可塑剤は単独で又は2種以上混合して使用できる。

固体可塑剤の含有量は、感熱性粘着剤層における固体可塑剤の融点降下が3℃未満となるように決められるが、通常、熱可塑性樹脂100重量部に対して30～1000重量部程度であり、100～1000重量部程度が好ましい。さらに好ましくは150～900重量部、特に200～800重量部程度である。固体可塑剤の含有量が30重量部より少ないと、加熱時に十分な粘着性が発現しない場合が生じ、また1000重量部より多いと、凝集力が低下し十分な接着強度が発現しないことがある。

本発明において使用し得る粘着付与剤としては、例えば、前記本発明の熱可塑性樹脂組成物の項で例示したものを使用できる。粘着付与剤は2種以上併用してもよい。粘着付与剤の含有量は特に限定されるものではなく、感熱性粘着剤層における固体可塑剤の融点降下が3℃未満となるように決められ、熱可塑性樹脂と固体可塑剤との組合せに応じて適宜選択できる。一般的には、粘着付与剤の量は、熱可塑性樹脂100重量

部に対して10～600重量部程度、好ましくは20～500重量部程度である。

本発明の感熱性粘着剤5には、上記粘着付与剤の他に、特性を損なわない範囲で慣用の添加剤、例えば、成膜助剤、消泡剤、塗布性改良剤、
5 増粘剤、滑剤、安定剤（酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤等）、帯電防止剤、ブロッキング防止剤（無機粒子、有機粒子等）を添加してもよい。成膜助剤としては、前記例示の化合物を使用できる。

本発明の水性感熱性粘着剤（水性組成物）の調製は、慣用の方法、例えば、前記本発明の熱可塑性樹脂組成物の項に示した水性組成物の調製
10 法に準じて行うことができる。また、この際に使用する分散剤としても、同箇所に例示のものを使用できる。

水性組成物のうちエマルジョン（水性分散物）中の固体可塑剤の平均粒子径は、感熱性粘着剤層における固体可塑剤の融点降下が3℃未満となるという観点から、1～10 μ mの範囲が好ましい。平均粒子径が1
15 μ mより小さいと、上記融点差が3℃以上となりやすく、得られる感熱性粘着シートの耐ブロッキング性が劣ることとなる。また、固体可塑剤の粉碎に時間を要して生産性が低下するおそれがある。平均粒子径が10 μ mを超えると、塗工面がざらつき、ラベルとしての品質が低下するおそれがある。

20 本発明の感熱性粘着剤5を基材の少なくとも一方の面に塗工し、粘着剤層を形成することにより、感熱性粘着シート（感熱性粘着シート1）を得ることができる。粘着剤層の形成法、及び用いる基材は、前記感熱性粘着剤1の場合と同様である。

上記のように、本発明の水性感熱性粘着剤は、この水性感熱性粘着剤
25 を基材シート上において40℃で2分間加熱することにより形成される感熱性粘着剤層における固体可塑剤の融点降下が3℃未満となるように

調製されている。この融点の差が3℃以上では、得られる感熱性粘着シートは耐ブロッキング性に劣り、高温保存中にシート同士が互いに粘着してしまうので好ましくない。なお、このような融点降下は、前述のように感熱性粘着剤層において粒子として存在する固体可塑剤のうち、その表面部分が周囲に存在する熱可塑性樹脂及び粘着付与剤と相溶した状態となっているために起こるものと考えられる。

上記の融点降下の程度は、用いる熱可塑性樹脂の種類及び量、固体可塑剤の種類及び量、粘着付与剤の種類及び量、特に熱可塑性樹脂と粘着付与剤の組み合わせとその量比等を選択することにより調整できる。

10 本発明の感熱性粘着剤により得られる感熱性粘着シートでは、感熱性粘着剤層における固体可塑剤の融点降下が3℃未満に設定されているので、夏場の比較的高い保存温度でも、固体可塑剤の溶融によって熱可塑性樹脂が可塑化され、これによって粘着性が発現してしまうことがない。従って、本発明によれば、耐ブロッキング性に優れた感熱性粘着シートが提供される。

[感熱性粘着シート2]

本発明の感熱性粘着シート2は、熱可塑性樹脂、粘着付与剤及び固体可塑剤を含有する感熱性粘着剤層を基材シートの少なくとも一方の面に形成して得られたものであり、且つ該感熱性粘着シートを加熱して粘着性を発現させた後に被着体に貼付した場合の貼付から6ヶ月経過時点における接着力が、100gf/25mm以上600gf/25mm未満であることを特徴とする。

ここで、接着力は「gf/25mm」で表示されているが、この表示は、2kgの荷重をかけて被着体に貼付した25mm幅の感熱性粘着シートを、引張り速度300mm/分、剥離角度180°で被着体から剥がすのに必要な引張り力をグラムの単位で表したものをいう。

本発明においてバインダー樹脂として使用される熱可塑性樹脂としては、前記本発明の熱可塑性樹脂組成物の項で例示した熱可塑性樹脂を使用できる。熱可塑性樹脂は2種以上併用してもよい。前記熱可塑性樹脂のうち、感熱性粘着シートを貼付してから6ヶ月経過時点の接着力が、
5 100 gf / 25 mm以上600 gf / 25 mm未満となるという観点から、アクリル系重合体が好ましい。

本発明において使用し得る固体可塑剤は、加熱時に上記熱可塑性樹脂を溶融させて粘着性を発現させることができるものであり、フタル酸ジシクロヘキシルが一般的によく使用される。使用し得る他の固体可塑剤
10 としては、例えば、前記本発明の熱可塑性樹脂組成物において用いられる固体可塑剤と同様のものを使用できる。固体可塑剤は単独で又は2種以上混合して使用できる。

固体可塑剤の含有量は、感熱性粘着シートを貼付してから6ヶ月経過時点における接着力が100 gf / 25 mm以上600 gf / 25 mm
15 未満となるように決められるが、通常、熱可塑性樹脂100重量部に対して30～1000重量部程度であり、100～1000重量部程度が好ましい。さらに好ましくは150～900重量部、特に200～800重量部程度である。固体可塑剤の含有量が30重量部より少ないと、加熱時に十分な粘着性が発現しない場合が生じ、また1000重量部より多いと、凝集力が低下し十分な接着強度が発現しないことがある。
20

本発明の感熱性粘着シート2を構成する感熱性粘着剤層は粘着付与剤を含有している。使用し得る粘着付与剤としては、例えば、前記本発明の熱可塑性樹脂組成物の項で例示したものを使用できる。粘着付与剤は2種以上併用してもよい。粘着付与剤の含有量は特に限定されるもので
25 はなく、感熱性粘着シートを貼付してから6ヶ月経過時点における接着力が100 gf / 25 mm以上600 gf / 25 mm未満となるように

決められ、熱可塑性樹脂と固体可塑剤との組合せに応じて適宜選択できる。一般的には、粘着付与剤の量は、熱可塑性樹脂 100 重量部に対して 10～600 重量部程度、好ましくは 20～500 重量部程度である。

5 本発明の感熱性粘着シート 2 を構成する感熱性粘着剤層には、上記粘着付与剤の他に、特性を損なわない範囲で慣用の添加剤、例えば、成膜助剤、消泡剤、塗布性改良剤、増粘剤、滑剤、安定剤（酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤等）、帯電防止剤、ブロッキング防止剤（無機粒子、有機粒子等）を添加してもよい。成膜助剤としては、前記例示の化合物を使用できる。

10 本発明の感熱性粘着シート 2 は、例えば、分散剤を用いて上記感熱性粘着剤層を構成する成分（熱可塑性樹脂等）を水に分散させた水性分散物を基材シート上に塗工し乾燥させることにより得ることができる。水性分散物の調製に用い得る分散剤は、特に限定されず、例えば、前記本
15 発明の熱可塑性樹脂組成物の項に示した水性組成物の調製法において用いる分散剤を使用できる。水への分散の方法も、同箇所を示した方法を用いることができる。

20 水性分散物中の固体可塑剤の平均粒子径は、0.5～20 μm の範囲であることが好ましく、1～15 μm の範囲がさらに好ましい。平均粒子径が 0.5 μm より小さいと、得られる感熱性粘着シートを高温で保存したときに互いに粘着してしまういわゆるブロッキングが生じたり、固体可塑剤の粉碎に時間を要して生産性が低下するおそれがある。平均粒子径が 20 μm を超えると、塗工面がざらつき、ラベルとしての品質が低下するおそれがある。

25 本発明の感熱性粘着シート 2 における感熱性粘着剤層は、感熱性粘着剤を基材の少なくとも一方の面に塗工することにより形成できる。粘着

剤層の形成法、及び用いる基材は、前記感熱性粘着剤 1 の場合と同様である。

上記のように、本発明の感熱性粘着シート 2 は、熱可塑性樹脂、粘着付与剤及び固体可塑剤を含有する感熱性粘着剤層を基材シートの少なくとも一方の面に形成したものであり、加熱し粘着性を発現させて被着体に貼付した場合の貼付から 6 ヶ月経過時点における接着力が、 $100\text{ gf}/25\text{ mm}$ 以上 $600\text{ gf}/25\text{ mm}$ 未満となるように調製されている。貼付から 6 ヶ月経過時点における接着力が $100\text{ gf}/25\text{ mm}$ 未満では、瓶やペットボトルが店頭に並ぶまで又は店頭での陳列中に感熱性粘着シートが剥がれる等の問題が生じるので好ましくない。また、貼付から 6 ヶ月経過時点における接着力が $600\text{ gf}/25\text{ mm}$ 以上では、シートを剥がすことができず、瓶の再使用やペットボトルのリサイクルに支障を生じる。ここで、貼付後の接着力の判断を 6 ヶ月の時点で行うのは、瓶、ペットボトル等に充填されたものはほとんどこの期間中に消費されるからである。

上記の接着力は、用いる熱可塑性樹脂の種類や量、固体可塑剤の種類や量、粘着付与剤の種類や量、特に熱可塑性樹脂と粘着付与剤の組み合わせとその量比等を選択することにより調整できる。

本発明の感熱性粘着シート 2 は、加熱して粘着性を発現させた後、被着体に貼付した場合、その貼付から 6 ヶ月経過時点における接着力が $100\text{ gf}/25\text{ mm}$ 以上 $600\text{ gf}/25\text{ mm}$ 未満の範囲にあるので、容易に剥離することができる。しかも、熱水、スチーム、水性溶媒等を使用することなく剥がすことができ、回収して何度も使用されるビール瓶、資源としてリサイクルされるペットボトル等に使用することができる。

[感熱性粘着シート 3]

本発明の感熱性粘着シート3は、熱可塑性樹脂、粘着付与剤及び固体可塑剤を含有する感熱性粘着剤の層を基材シートの少なくとも一方の面に形成して得られる感熱性粘着シートであって、前記感熱性粘着剤の塗工量が 5 g/m^2 未満であり、かつ前記感熱性粘着シートを加熱し粘着性を発現させて被着体に貼付したときの接着力が 100 gf/25 mm 以上であることを特徴とする。

ここで、接着力は「 gf/25 mm 」で表示されているが、この表示は、 2 kg の荷重をかけて被着体に貼付した 25 mm 幅の感熱性粘着シートを、引張り速度 300 mm/分 、剥離角度 180° で被着体から剥がすのに必要な引張り力をグラムの単位で表したものをいう。

本発明においてバインダー樹脂として使用される熱可塑性樹脂としては、前記本発明の熱可塑性樹脂組成物の項で例示した熱可塑性樹脂を使用できる。熱可塑性樹脂は2種以上併用してもよい。前記熱可塑性樹脂のうち、感熱性粘着剤の塗工量を 5 g/m^2 未満とし、かつ前記感熱性粘着シートを加熱し粘着性を発現させて被着体に貼付したときの接着力が 100 gf/25 mm 以上となるという観点から、アクリル系重合体が好ましい。

本発明において使用し得る固体可塑剤は、加熱時に上記熱可塑性樹脂を熔融させて粘着性を発現させることができるものであり、フタル酸ジシクロヘキシルが一般的によく使用される。使用し得る他の固体可塑剤としては、例えば、前記本発明の熱可塑性樹脂組成物において用いられる固体可塑剤と同様のものを使用できる。固体可塑剤は単独で又は2種以上混合して使用できる。

固体可塑剤の含有量は、感熱性粘着剤の塗工量を 5 g/m^2 未満とし、かつ前記感熱性粘着シートを加熱し粘着性を発現させて被着体に貼付したときの接着力が 100 gf/25 mm 以上となるように決められる

が、通常、熱可塑性樹脂 100 重量部に対して 30～1000 重量部程度であり、100～1000 重量部程度が好ましい。さらに好ましくは 150～900 重量部、特に 200～800 重量部程度である。固体可塑剤の含有量が 30 重量部より少ないと、加熱時に十分な粘着性が発現しない場合が生じ、また 1000 重量部より多いと、凝集力が低下し十分な接着強度が発現しないことがある。

本発明の感熱性粘着シート 3 を構成する感熱性粘着剤層は粘着付与剤を含有している。使用し得る粘着付与剤としては、例えば、前記本発明の熱可塑性樹脂組成物の項で例示したものを使用できる。粘着付与剤は 2 種以上併用してもよい。粘着付与剤の含有量は特に限定されるものではなく、感熱性粘着剤の塗工量を 5 g/m^2 未満とし、かつ前記感熱性粘着シートを加熱し粘着性を発現させて被着体に貼付したときの接着力が 100 gf/25 mm 以上となるように決められ、熱可塑性樹脂と固体可塑剤との組合せに応じて適宜選択できる。一般的には、粘着付与剤の量は、熱可塑性樹脂 100 重量部に対して 10～600 重量部程度、好ましくは 20～500 重量部程度である。

本発明の感熱性粘着シート 3 を構成する感熱性粘着剤層には、上記粘着付与剤の他に、特性を損なわない範囲で慣用の添加剤、例えば、成膜助剤、消泡剤、塗布性改良剤、増粘剤、滑剤、安定剤（酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤等）、帯電防止剤、ブロッキング防止剤（無機粒子、有機粒子等）を添加してもよい。成膜助剤としては、前記例示の化合物を使用できる。

本発明の感熱性粘着シート 3 は、例えば、分散剤を用いて上記感熱性粘着剤層を構成する成分（熱可塑性樹脂等）を水に分散させた水性分散物を基材シート上に塗工し乾燥させることにより得ることができる。水性分散物の調製に用い得る分散剤は、特に限定されず、例えば、前記本

発明の熱可塑性樹脂組成物の項に示した水性組成物の調製法において用いる分散剤を使用できる。水への分散の方法も、同箇所を示した方法を用いることができる。

水性分散物中の固体可塑剤の平均粒子径は、 $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましく、 $1 \sim 15 \mu\text{m}$ の範囲がさらに好ましい。平均粒子径が $0.5 \mu\text{m}$ より小さいと、得られる感熱性粘着シートを高温で保存したときに互いに粘着してしまういわゆるブロッキングが生じたり、固体可塑剤の粉砕に時間を要して生産性が低下するおそれがある。平均粒子径が $20 \mu\text{m}$ を超えると、塗工面がざらつき、ラベルとしての品質が低下するおそれがある。

本発明の感熱性粘着シート3における感熱性粘着剤層は、感熱性粘着剤を基材の少なくとも一方の面に塗工することにより形成できる。粘着剤層の形成法、及び用いる基材は、前記感熱性粘着剤1の場合と同様である。

上記のように、本発明の感熱性粘着シート3は、熱可塑性樹脂、粘着付与剤及び固体可塑剤を含有する感熱性粘着剤層を基材シートの少なくとも一方の面に形成したものであり、感熱性粘着剤は、その塗工量を $5 \text{ g} / \text{m}^2$ 未満とし、かつ前記感熱性粘着シートを加熱し粘着性を発現させて被着体に貼付したときの接着力が $100 \text{ gf} / 25 \text{ mm}$ 以上となるように調製されている。感熱性粘着剤の塗工量が $5 \text{ g} / \text{m}^2$ 以上では、乾燥に時間がかかるため、塗工速度を上げることができなくなるので好ましくない。また、感熱性粘着剤の塗工量の下限は、後述するように、感熱性粘着シートの加熱し粘着性を発現させて被着体に貼付したときの接着力が $100 \text{ gf} / 25 \text{ mm}$ 以上であれば特に制限されるものではないが、一般的には $2 \text{ g} / \text{m}^2$ 以上である。また、感熱性粘着シートを加熱し粘着性を発現させて被着体に貼付したときの接着力が $100 \text{ gf} /$

25 mm未満では粘着シートが剥がれやすくなり、特に貼付してから5分経過時の接着力が100 gf / 25 mm未満では、瓶やペットボトルへの充填工程や包装工程で感熱性粘着シートが剥がれやすくなるので好ましくない。感熱性粘着シートを加熱し粘着性を発現させて被着体に貼付したときの接着力の上限は、上述のように感熱性粘着剤の塗工量が5 g / m²未満であれば特に制限されるものではないが、後に剥離することができるという観点から600 gf / 25 mm未満であることが好ましい。

上記の接着力は、用いる熱可塑性樹脂の種類や量、固体可塑剤の種類や量、粘着付与剤の種類や量、特に熱可塑性樹脂と粘着付与剤の組み合わせとその量比等を選択することにより調整できる。

本発明の感熱性粘着シート3は、感熱性粘着剤の塗工量が5 g / m²未満であり、かつ、この感熱性粘着シートを加熱し粘着性を発現させて被着体に貼付したときの接着力が100 gf / 25 mm以上であるので、少ない塗工量でも十分な接着力を発現することができ、グラビア印刷により製造することが可能である。また、感熱性粘着シートを加熱し粘着性を発現させて被着体に貼付してから5分経過時の接着力が100 gf / 25 mm以上である感熱性粘着シートでは、被着体に貼付した直後においても十分な接着力を発現し、貼付後の充填工程や包装工程においても、感熱性粘着シートの剥離は見られず、感熱性粘着シートを貼付した製品の製造ラインの安定化に寄与することができる。

[記録用シート1]

本発明の記録用シート1は、基材の少なくとも一方の面に、構成単量体として親水性単量体を5～50モル%含むアクリル系重合体と、固体可塑剤とで構成されたインク吸収層が形成されている。

前記基材の材質には特に制限はなく、例えば、紙、塗工紙、不織布、

プラスチックフィルムなどが挙げられる。プラスチックフィルムを構成するポリマーとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、ポリスチレン、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体、酢酸セルロースなどのセルロース誘導体、ポリエステル(ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリアルキレンテレフタレート; ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレートなどのポリアルキレンナフタレートなど)、ポリカーボネート、
5 ポリアミド(ポリアミド6、ポリアミド6/6、ポリアミド6/10、ポリアミド6/12など)、ポリエステルアミド、ポリエーテル、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルエステルなどが挙げられ、さらにこれらの共重合体、ブレンド物、架橋物を用いてもよい。これらのフィルムのうち、通常、ポリオレフィン(特にポリプロピレン)、ポリエステル(特にポリエチレンテレフタレートなど)、ポリアミドなどが
10 使用され、特に、機械的強度、作業性などの点から、ポリエステルが好ましい。プラスチックフィルムには、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、滑剤、顔料などの慣用の添加剤を添加してもよい。

20 インク吸収層との接着性を向上させるため、基材にコロナ放電処理やアンダーコート処理などの表面処理を施してもよく、さらに、カールを防止するため、基材の裏面などに樹脂層や顔料層などのカール防止層を設けてもよい。基材は、用途に応じて、不透明、半透明、透明の何れであつてもよい。基材の厚みは用途に応じて選択でき、通常、5~500
25 μm 、好ましくは10~300 μm 程度である。

本発明の重要な特徴は、前記インク吸収層が、構成単量体として親水

性単量体を5～50モル%含むアクリル系重合体と、固体可塑剤とで構成されている点にある。

前記親水性単量体には、例えば、カルボキシル基含有単量体〔例えば、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、クロトン酸などの遊離のカルボキシル基又は酸無水物基を有する単量体、及びこれらの塩(アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、アミン塩など)〕、不飽和多価カルボン酸又はその酸無水物と炭素数1～20程度の直鎖状又は分岐鎖状アルコールとのハーフエステル〔例えば、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸モノオクチル、マレイン酸モノ2-エチルヘキシルなど〕、ヒドロキシル基含有単量体〔例えば、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチルなどの(メタ)アクリル酸ヒドロキシC₂₋₆アルキルエステルなど〕、アミド基含有単量体〔例えば、(メタ)アクリルアミド、 α -エチル(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミドなど〕、スルホン酸基含有単量体〔例えば、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸など〕、エーテル基含有単量体〔例えば、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソプロピルエーテルなどのビニルエーテル類など〕、ポリオキシアルキレン基含有単量体〔例えば、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートなど〕などが例示される。これらの親水性単量体は単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

好ましい親水性単量体には、カルボキシル基含有単量体〔(メタ)ア

クリル酸など]、ヒドロキシル基含有単量体 [(メタ) アクリル酸 2-
ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸ヒドロキシプロピルなど]、ポ
リオキシアルキレン単位を有する単量体 [ジエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、トリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレー
5 ト、ポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレートなど] が含まれ
る。

アクリル系重合体は、構成単量体として、上記親水性単量体のほかに、通常、非イオン性単量体を含んでいる。非イオン性単量体としては、例えば、アルキルエステル [例えば、(メタ) アクリル酸メチル、(メ
10 タ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸プロピル、(メタ) アクリル酸イソプロピル、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸イソブチル、(メタ) アクリル酸 t-ブチル、(メタ) アクリル酸ヘキシ
ル、(メタ) アクリル酸オクチル、(メタ) アクリル酸 2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸ラウリル、(メタ) アクリル酸ステアリルな
15 どの (メタ) アクリル酸 C₁₋₁₈ アルキルエステルなど]、シクロアルキルエステル [例えば、(メタ) アクリル酸シクロヘキシルなど]、アリールエステル [例えば、(メタ) アクリル酸フェニルなど]、アラルキルエステル [例えば、(メタ) アクリル酸ベンジルなど]、芳香族ビニル類 [例えば、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレンなど]
20 、ビニルエステル類 (例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バーサチック酸ビニルなど)、アリルエステル類 (例えば、酢酸アリルなど)、ハロゲン含有単量体 (例えば、塩化ビニリデン、塩化ビニルなど)、シアン化ビニル [例えば、(メタ) アクリロニトリルなど]、オレフィン類 (例えば、エチレン、プロピレンなど) などが例示できる。これ
25 らの非イオン性単量体は単独で又は 2 種以上を組み合わせ使用できる。



非イオン性単量体としては、通常、(メタ)アクリル酸 C_{1-18} アルキルエステル〔特に、アクリル酸 C_{2-10} アルキルエステルやメタクリル酸 C_{1-6} アルキルエステル〕、芳香族ビニル類〔特にスチレンなど〕、ビニルエステル類〔特に酢酸ビニルなど〕が使用される。

- 5 アクリル系重合体における非イオン性単量体の含有量は、例えば、単量体全体の30～95モル%程度、好ましくは50～95モル%程度である。

アクリル系重合体は、インク吸収性や印字性、接着性等を損なわない範囲で、その他の単量体、例えば、カチオン性単量体、架橋性単量体などを含んでいてもよい。

10

カチオン性単量体には、第3級アミノ基又はその塩基を有する種々の単量体のほか、第4級アンモニウム塩基を形成可能な基又は第4級アンモニウム塩基を有する種々の単量体が含まれる。カチオン性単量体としては、例えば、ジ C_{1-4} アルキルアミノ- C_{2-3} アルキル(メタ)アクリルアミド又はその塩〔例えば、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド又はこれらの塩など〕、ジ C_{1-4} アルキルアミノ- C_{2-3} アルキル(メタ)アクリレート又はその塩〔例えば、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート又はこれらの塩など〕、ジ C_{1-4} アルキルアミノ- C_{2-3} アルキル基置換芳香族ビニル化合物又はその塩〔例えば、4-(2-ジメチルアミノエチル)スチレン、4-(2-ジメチルアミノプロピル)スチレンなど、又はこれらの塩など〕、窒素含有複素環式単量体又はその塩〔例えば、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール、

15

20

25

ビニルピロリドン又はこれらの塩など]などが挙げられる。塩としては、ハロゲン化水素塩（塩酸塩、臭化水素酸塩など）、硫酸塩、アルキル硫酸塩（メチル硫酸塩、エチル硫酸塩など）、アルキルスルホン酸塩、アリールスルホン酸塩、カルボン酸塩（酢酸塩など）などが例示できる。

5 。なお、第3級アミノ基にアルキル化剤（例えば、エピクロルヒドリン、塩化メチル、塩化ベンジルなどの有機ハロゲン化物など）を反応させることにより第4級アンモニウム塩基を生成させてもよい。カチオン性単量体は単独で又は2種以上を組み合わせ使用できる。

架橋性単量体には、自己架橋性又は反応性官能基を有する種々の単量

10 体、例えば、エポキシ基含有単量体〔例えば、（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アリルグリシジルエーテル、1-アリルオキシ-3, 4-エポキシブタン、1-（3-ブテニルオキシ）-2, 3-エポキシプロパン、4-ビニル-1-シクロヘキセン-1, 2-エポキシドなど〕、メチロール基含有単量体又はその誘導体〔例えば、N-メチロール

15 （メタ）アクリルアミド、N-メトキシメチル（メタ）アクリルアミドなどのN-C₁₋₄アルコキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-ブチロール（メタ）アクリルアミドなど〕、シリル基などの加水分解縮合性基含有単量体〔例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ビニルメトキシジメチルシラン

20 、ビニルエトキシジメチルシラン、ビニルイソブトキシジメチルシラン、ビニルジメトキシメチルシラン、ビニルジエトキシメチルシラン、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン、ビニルジフェニルエトキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、 γ -（ビニルフェニルアミノプロピル）トリメトキシシラン、 γ -（ビニルベンジルアミノプロピル）

25 ）トリメトキシシラン、 γ -（ビニルフェニルアミノプロピル）トリエトキシシラン、 γ -（ビニルベンジルアミノプロピル）トリエトキシシ

ラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジエトキシシラン、ジビニルジ(β-メトキシエトキシ)シラン、ビニルジアセトキシメチルシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルビス(ジメチルアミノ)メチルシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、
5、ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルフェニルクロロシラン、アリルトリエトキシシラン、3-アリルアミノプロピルトリメトキシシラン、アリルジアセトキシメチルシラン、アリルトリアセトキシシラン、アリルビス(ジメチルアミノ)メチルシラン、アリルメチルジクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルトリクロロシラン、メタリル
10フェニルジクロロシラン、β-(メタ)アクリロキシエチルトリメトキシシラン、β-(メタ)アクリロキシエチルトリエトキシシラン、γ-(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、γ-(メタ)アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-(メタ)アクリロキシプロピルメチルジクロロシラン、γ-(メタ)アクリロキシプロピルトリス(β-メトキシエトキシ)シランなど]、アジリジニル基含有単量体[例えば、(メタ)アクリル酸2-(1-アジリジニル)エチル、(メタ)アクリル酸2-(1-アジリジニル)プロピル、(メタ)アクリル酸3-(1-アジリジニル)プロピルなど]などが例示できる。これらの架橋性単
15量体は単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

アクリル系重合体は、アクリル系単量体を主構成単量体成分とする重合体であればよい。アクリル系重合体のガラス転移温度は、例えば、-20℃~70℃程度である。前記ガラス転移温度が-20℃未満の場合には耐ブロッキング性が低下しやすい。また、前記ガラス転移温度が高
25すぎると、接着性が低下しやすくなる。

アクリル系重合体の重量平均分子量は、例えば、 $0.2 \times 10^4 \sim 1$

0.0×10^{-4} 、好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 50 \times 10^{-4}$ 程度の範囲から選択できる。

5 インク吸収層は、必要に応じて、インク吸収性等を損なわない範囲で、前記アクリル系重合体以外の樹脂成分を含んでいてもよい。このような樹脂成分として、例えば、親水性高分子、アクリル系以外の慣用の粘着性樹脂やバインダー樹脂などが挙げられる。

上記の親水性高分子としては、例えば、親水性天然高分子又はその誘導体（例えば、澱粉、コーンスターチ、アルギン酸ナトリウム、アラビアゴム、ゼラチン、カゼイン、デキストリンなど）、セルロース誘導体（例えば、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルローススルフェート、シアノエチルセルロースなど）、ビニルアルコール系重合体（例えば、ポリビニルアルコール、エチレンービニルアルコール共重合体など）、エチレン系重合体（例えば、エチレンー無水マレイン酸共重合体など）、
15 酢酸ビニル系共重合体（例えば、酢酸ビニルー（メタ）アクリル酸エステル共重合体、酢酸ビニルーアリルエーテル共重合体など）、ポリアルキレンオキシド（例えば、ポリエチレンオキシド、エチレンオキシドープロピレンオキシドブロック共重合体など）、カルボキシル基又はスルホン酸基を有する重合体又はその塩〔例えば、ポリ（メタ）アクリル酸又はその塩（アンモニウム塩、ナトリウム塩などのアルカリ金属塩など）、メタクリル酸メチルー（メタ）アクリル酸共重合体、アクリル酸ービニルアルコール共重合体などのアクリル系重合体；ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルイソブチルエーテル、メチルビニルエーテルー無水マレイン酸共重合体などのビニルエーテル系重合体；スチレンー無水
20 マレイン酸共重合体、スチレンー（メタ）アクリル酸共重合体、ポリスチレンスルホン酸ナトリウムなどのスチレン系重合体；ポリビニルスル

ホン酸ナトリウムなど]、窒素含有重合体（又はカチオン性ポリマー）又はその塩（例えば、ポリビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロリドなどの第4級アンモニウム塩；ポリジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート塩酸塩、ポリビニルピリジン、ポリビニルイミダゾール、ポリエチレンイミン、ポリアミドポリアミン、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドンなど）などが挙げられる。これらの親水性高分子は単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

前記固体可塑剤としては、常温では固体であり、加熱により溶融して前記アクリル系重合体を可塑化して粘着性を発現可能な種々の化合物、例えば、前記本発明の熱可塑性樹脂組成物の項で記載した固体可塑剤を使用できる。固体可塑剤は1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

上記固体可塑剤のなかでも、前記（i）（A）（A1）1若しくは複数のアルキル基で置換され且つ置換基の炭素数の合計が3以上である置換シクロヘキサン環若しくは置換シクロヘキセン環を有するアルコール又は（A2）6員炭素環を少なくとも含む橋かけ環を有するアルコールと（B）多塩基酸との多エステル化合物、（ii a）融点55～100℃のリン化合物、又は前記式（1a）、（1b）、（1c）若しくは（2）で表されるリン化合物、及び（iii a）（C）（C1）ベンゼン環がアルキル基で置換されていてもよいハイドロキノン若しくはレゾルシノール又は（C2）ベンゼン環がアルキル基で置換されたカテコールと（D）有機一塩基酸とのジエステル化合物の3種の化合物群から選択された少なくとも1種の化合物を用いるのが好ましい。

好ましい多エステル化合物には、前記（A11）1若しくは複数のアルキル基で置換され且つ置換基の炭素数の合計が3以上である置換シクロ

ヘキサノール、又は (A21) ヒドロキシル基又はヒドロキシメチル基が結合した 6 員飽和炭素環を少なくとも含む橋かけ環を有するアルコールと、(B) 多塩基酸との多エステル化合物が含まれる。

5 固体可塑剤の含有量は、前記アクリル系重合体 100 重量部に対して、例えば 30～1000 重量部程度、好ましくは 100～1000 重量部程度、さらに好ましくは 150～900 重量部程度である。固体可塑剤の含有量が 30 重量部より少ないと、加熱時に十分な粘着性が発現しない場合が生じ、また、1000 重量部より多いと、凝集力が低下し十分な接着強度が発現しないことがある。

10 本発明におけるインク吸収層は、必要に応じて粘着付与剤を含有していてもよい。使用し得る粘着付与剤としては、前記本発明の熱可塑性樹脂組成物の項で例示したものを使用できる。粘着付与剤は 2 種以上併用してもよい。

15 粘着付与剤の含有量は特に限定されるものではないが、アクリル系重合体と固体可塑剤との組合せに応じて適宜選択でき、通常、アクリル系重合体 100 重量部に対して 10～600 重量部程度であり、20～500 重量部程度が好ましい。

20 インク吸収層には、着色剤（染料）の定着性を向上させるため、染料固着剤、特に高分子染料固着剤を添加してもよい。染料固着剤（高分子染料固着剤）は、通常、分子中にカチオン基（特に、グアニジル基や第 4 級アンモニウム塩型の強いカチオン基）を有している。染料固着剤は水溶性であってもよい。

25 染料固着剤としては、例えば、ジシアン系固着剤（ジシアンジアミドーホルマリン重縮合体など）、ポリアミン系固着剤〔ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ジプロピレントリアミン、ポリアリルアミンなどの脂肪族ポリアミン、フェニレンジアミンなどの芳香族ポリ

アミン、ジシアンジアミドと（ポリ） C_{2-4} アルキレンポリアミンとの縮合体（ジシアンジアミドージエチレントリアミン重縮合体など）、ポリカチオン系固着剤などが例示できる。ポリカチオン系固着剤としては、例えば、エピクロルヒドリンー C_{1-4} アルキルアミン付加重合体

5 （エピクロルヒドリンージメチルアミン付加重合体など）、アリルアミン又はその塩の重合体（ポリアリルアミン又はその塩酸塩の重合体、例えば、日東紡績（株）、PAA-10C, PAA-HCl-3L, PAA-HCl-10Lなど）、ジアリル C_{1-4} アルキルアミン又はその塩の重合体（ジアリルメチルアミン又はその塩酸塩の重合体、例えば、日東紡績（株）、PAS-M-

10 1など）、ジアリルジ C_{1-4} アルキルアンモニウム塩の重合体（ジアリルジメチルアンモニウムクロライドの重合体、例えば、日東紡績（株）、PAS-H-5L, PAS-H-10Lなど）、ジアリルアミン又はその塩と二酸化イオウとの共重合体（ジアリルアミン塩酸塩ー二酸化イオウ共重合体、例えば、日東紡績（株）、PAS-92など）、ジアリルジ C_{1-4} アルキルア

15 ンモニウム塩ー二酸化イオウ共重合体（ジアリルジメチルアンモニウムクロライドー二酸化イオウ共重合体、例えば、日東紡績（株）、PAS-A-1, PAS-A-5, PAS-A-120L, PAS-A-120Aなど）、ジアリルジ C_{1-4} アルキルアンモニウム塩とジアリルアミン又はその塩もしくは誘導体との共重合体（ジアリルジメチルアンモニウムクロライドージアリルア

20 ミン塩酸塩誘導体の共重合体、例えば、日東紡績（株）、PAS-880など）、ジアリルジ C_{1-4} アルキルアンモニウム塩重合体、 C_{1-4} アルキルアミノエチル（メタ）アクリレート4級塩の重合体、ジアリルジ C_{1-4} アルキルアンモニウム塩ーアクリルアミド共重合体（ジアリルジメチルアンモニウムクロライドーアクリルアミド共重合体、例えば、日東紡績

25 （株）、PAS-J-81など）、アミンーカルボン酸共重合体（例えば、日東紡績（株）、PAS-410など）などが例示できる。これらの染料固着剤

も単独で又は二種以上混合して使用できる。

染料固着剤の使用量は、定着性を向上できる範囲、例えば、固形分換算で、アクリル系重合体 100 重量部に対して 0.1 ~ 40 重量部、好ましくは 1 ~ 30 重量部、さらに好ましくは 2 ~ 20 重量部程度の範囲から選択できる。

インク吸収層には、インク吸収性や耐ブロッキング性をさらに向上させるために、粉粒体（顔料など）を含有させてもよい。粉粒体としては、例えば、無機粉粒体（ホワイトカーボン、微粒子状珪酸カルシウム、ゼオライト、アルミノ珪酸マグネシウム、焼成珪成土、微粒子状炭酸マグネシウム、微粒子状アルミナ、シリカ、タルク、カオリン、デラミカオリン、クレー、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、二酸化チタン、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、珪酸マグネシウム、硫酸カルシウム、セリサイト、ベントナイト、スメクタイトなどの鉱物質粉粒体など）、有機粉粒体（ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂などの架橋又は非架橋有機微粒子、微小中空粒子などの有機質粉粒体など）が挙げられる。これらの粉粒体は、1 種又は 2 種以上適宜選択して併用可能である。

インク吸収層は、さらに特性を損なわない範囲で慣用の添加剤、例えば、硬化剤、分散剤、界面活性剤、蛍光塗料、pH 調整剤、消泡剤、湿潤剤、塗布性改良剤、増粘剤、滑剤、安定剤（酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤など）、帯電防止剤、アンチブロッキング剤、防腐剤等を含んでいてもよい。

インク吸収層の厚みは、用途に応じて選択でき、例えば、5 ~ 50 μm 、好ましくは 10 ~ 30 μm 程度であり、通常、5 ~ 30 μm 程度である。

本発明の記録用シート1は、前記特定のアクリル系重合体と固体可塑剤とを含むインク吸収層を備えているので、インク吸収性およびインク定着性が高く、しかも接着力が大きい。

5 本発明の記録用シート1は、基材の少なくとも一方の面に、前記アクリル系重合体と固体可塑剤とを含むインク吸収層を形成することにより製造できる。インク吸収層は、前記アクリル系重合体と固体可塑剤とを有機溶剤に溶解させて塗工するか、加熱溶融して塗工することにより形成することができる。また、前記アクリル系重合体と固体可塑剤とが水に溶解又は分散した水性組成物を調製し、これを基材の少なくとも一方
10 の面に塗工して乾燥させることにより、記録用シートとすることもできる。塗工方法としては、例えばロールコーター、エヤナイフコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、バーコーター、コンマコーター、グラビアコーター、シルクスクリーンコーター等を用いた方法を挙げることができる。好ましい水性組成物では、アクリル系重合体が水に分散
15 している。

上記水性組成物において、アクリル系重合体を分散させる際に用いる分散剤としては、特に限定されるものではなく、従来より公知のアニオン系、ノニオン系分散剤等の何れをも使用することができる。アニオン系分散剤としては、カルボン酸塩、硫酸エステル塩、スルホン酸塩、リン酸エステル塩等を挙げることができ、これらの中でもカルボン酸アン
20 モニウム塩が好ましい。ノニオン系分散剤としては、ポリエチレングリコール型のもの、多価アルコール型のものなどを挙げることができる。

前記水性組成物の調製法も、従来より公知の各種の方法を採用することができる。例えば、上記調製法として、インク吸収層を構成する各成分を予め混合した後に水に分散させる方法、アクリル系重合体エマルジ
25 ョン又は粘着付与剤エマルジョンに固体可塑剤を分散させた後にこれら

のエマルジョンを混合する方法、固体可塑剤を水に分散させておき、この分散液にアクリル系重合体エマルジョン及び粘着付与剤エマルジョンを混合する方法等が挙げられる。固体可塑剤を上記エマルジョン又は水に分散させる方法としては、溶解させた固体可塑剤を分散させる方法、

5 固体可塑剤を微粉末にしながら分散させる方法及び微粉末にした固体可塑剤を分散させる方法等を例示することができる。なお、アクリル系重合体エマルジョンは、乳化重合により調製してもよく、また、乳化重合以外の方法により重合体を得た後、必要に応じて添加剤を用いることによりエマルジョン化して調製してもよい。例えば、水溶性の有機溶剤（

10 例えば、イソプロピルアルコールなどのアルコールなど）の存在下で重合したアクリル系重合体を含む有機溶液に添加剤（例えば、乳化剤、pH調整剤、酸など）を添加した後、水を添加してエマルジョン化し、その後、有機溶剤を除去することによりアクリル系重合体エマルジョンを調製することができる。

15 水性組成物中の固体可塑剤の平均粒子径は、好ましくは0.5～20 μm 程度であり、さらに好ましくは1～15 μm 程度である。平均粒子径が0.5 μm より小さいと耐ブロッキング性が低下したり、粉碎に時間を要して生産性が低下するおそれがある。平均粒子径が20 μm を超えると塗工面がざらつき、記録用シートの品質が低下するおそれがある

20 本発明の記録用シート1は、インクの小滴を飛翔させて記録するインクジェット方式による記録用シートとして有用であるが、オフセット印刷、フレキソ印刷などの印刷用シート（特に水性インキ用シート）などとしても利用できる。

25 本発明ではインク吸収層を、構成単量体として親水性単量体を5～50モル%含むアクリル系重合体と固体可塑剤とを用いて形成するので、

インク吸収性及び印字性に優れるだけでなく、接着力が大きい。また、固体可塑剤を選択することにより、耐ブロッキング性を大幅に向上できる。

〔記録用シート2〕

- 5 本発明の記録用シート2は、基材の片面に少なくとも1層のインク吸収層が形成され、他面に固体可塑剤、熱可塑性樹脂及び粘着付与剤からなるディレイドタック層が形成されている。

(基材)

- 10 前記基材の材質には特に制限はなく、例えば、紙、塗工紙、不織布、プラスチックフィルムなどが挙げられる。プラスチックフィルムを構成するポリマーとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、ポリスチレン、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重
15 合体、酢酸セルロースなどのセルロース誘導体、ポリエステル(ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリアルキレンテレフタレート; ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレートなどのポリアルキレンナフタレートなど)、ポリカーボネート、ポリアミド(ポリアミド6、ポリアミド6/6、ポリアミド6/10、
20 ポリアミド6/12など)、ポリエステルアミド、ポリエーテル、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルエステルなどが挙げられ、さらにこれらの共重合体、ブレンド物、架橋物を用いてもよい。これらのフィルムのうち、通常、ポリオレフィン(特にポリプロピレン)、ポリエステル(特にポリエチレンテレフタレートなど)、ポリアミドなどが
25 使用され、特に、機械的強度、作業性などの点から、ポリエステルが好ましい。プラスチックフィルムには、必要に応じて、酸化防止剤、紫外

線吸収剤、熱安定剤、滑剤、顔料などの慣用の添加剤を添加してもよい。

インク吸収層との接着性を向上させるため、基材にコロナ放電処理やアンダーコート処理などの表面処理を施してもよく、さらに、カールを防止するため、基材の表面などに樹脂層や顔料層などのカール防止層を設けてもよい。基材は、用途に応じて、不透明、半透明、透明の何れであつてもよい。基材の厚みは用途に応じて選択でき、通常、5～500 μm 、好ましくは10～300 μm 程度である。

(ディレイドタック層)

本発明の記録用シート2の主たる特徴は、ディレイドタック層を構成する固体可塑剤、すなわち、常温では固体であり、加熱により熔融して熱可塑性樹脂を可塑化して粘着性を発現させる成分として、特定構造を有する化合物、すなわち、(i) (A) (A1) 1若しくは複数のアルキル基で置換され且つ置換基の炭素数の合計が3以上である置換シクロヘキサン環若しくは置換シクロヘキセン環を有するアルコール又は (A2) 6員炭素環を少なくとも含む橋かけ環を有するアルコールと (B) 多塩基酸との多エステル化合物、(ii a) 融点55～100℃のリン化合物、又は前記式(1a)、(1b)、(1c)若しくは(2)で表されるリン化合物、及び(iii a) (C) (C1) ベンゼン環がアルキル基で置換されていてもよいハイドロキノン若しくはレゾルシノール又は (C2) ベンゼン環がアルキル基で置換されたカテコールと (D) 有機一塩基酸とのジエステル化合物の3種の化合物群から選択された少なくとも1種の化合物を用いる点にある。なお、固体可塑剤は、単独で用いてもよく、また、同種又は異種のものを2以上を併用してもよい。

前記多エステル化合物のなかでも、前記(A11) 1若しくは複数のアルキル基で置換され且つ置換基の炭素数の合計が3以上である置換シク

ロヘキサノール、又は(A21)ヒドロキシル基又はヒドロキシメチル基が結合した6員飽和炭素環を少なくとも含む橋かけ環を有するアルコールと、(B)多塩基酸との多エステル化合物が好ましい。

これらの固体可塑剤は、前記本発明の熱可塑性樹脂組成物1において記載した固体可塑剤と同様である。

固体可塑剤の含有量は、前記アクリル系重合体100重量部に対して、例えば30～1000重量部程度、好ましくは100～1000重量部程度、さらに好ましくは150～900重量部程度である。固体可塑剤の含有量が30重量部より少ないと、加熱時に十分な粘着性が発現しない場合が生じ、また、1000重量部より多いと、凝集力が低下し十分な接着強度が発現しないことがある。

本発明において、ディレイドタック層を構成する熱可塑性樹脂としては、前記本発明の熱可塑性樹脂組成物における熱可塑性樹脂と同様のものを使用できる。

熱可塑性樹脂のガラス転移温度(T_g)は、被着物の種類等を考慮し、粘着シートとした場合の接着性及び耐ブロッキング性を損なわない範囲で適宜選択でき、通常、 $-10\sim 70^{\circ}\text{C}$ 程度、好ましくは $-10\sim 25^{\circ}\text{C}$ 程度である。前記ガラス転移温度が -10°C 未満の場合には耐ブロッキング性が低下しやすい。また、前記ガラス転移温度が高すぎると、接着性が低下しやすくなる。

本発明において、ディレイドタック層を構成する粘着付与剤としては、前記と同様のものを使用できる。これらの粘着付与剤は、2種以上併用してもよい。粘着付与剤の含有量は特に限定されるものではないが、熱可塑性樹脂と固体可塑剤との組合せに応じて適宜選択でき、通常、熱可塑性樹脂100重量部に対して10～600重量部程度であり、20～500重量部程度が好ましい。

ディレイドタック層には、本発明の効果を損なわない範囲で慣用の添加剤、例えば、成膜助剤、分散剤、界面活性剤、pH調整剤、消泡剤、湿潤剤、塗布性改良剤、増粘剤、滑剤、安定剤（酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤など）、帯電防止剤、アンチブロッキング剤（無機粒子、有機粒子等）、防腐剤などを含んでいてもよい。成膜助剤としては前記のものを使用できる。

ディレイドタック層の厚みは、用途に応じて選択でき、例えば、5～50 μm 、好ましくは10～30 μm 程度であり、通常、5～30 μm 程度である。

ディレイドタック層は、熱可塑性樹脂、固体可塑剤などの構成成分を有機溶剤に溶解させて塗工するか、加熱溶融して塗工することにより形成することができる。また、熱可塑性樹脂、固体可塑剤などの構成成分が水に溶解又は分散した水性組成物を調製し、これを基材の少なくとも一方の面に塗工して乾燥させることにより、ディレイドタック層を形成することもできる。塗工方法としては、例えばロールコーター、エヤナイフコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、バーコーター、コンマコーター、グラビアコーター、シルクスクリーンコーター等を用いた方法を挙げることができる。好ましい水性組成物では、熱可塑性樹脂が水に分散している。

上記水性組成物において、熱可塑性樹脂を分散させる際に用いる分散剤としては、特に限定されるものではなく、従来より公知のアニオン系、ノニオン系分散剤等の何れをも使用することができる。アニオン系分散剤としては、カルボン酸塩、硫酸エステル塩、スルホン酸塩、リン酸エステル塩等を挙げることができ、これらの中でもカルボン酸アンモニウム塩が好ましい。ノニオン系分散剤としては、ポリエチレングリコール型のもの、多価アルコール型のものなどを挙げることができる。

前記水性組成物の調製法も、従来より公知の各種の方法を採用することができる。例えば、上記調製法として、ディレイドタック層を構成する各成分を予め混合した後に水に分散させる方法、熱可塑性樹脂エマルジョン又は粘着付与剤エマルジョンに固体可塑剤を分散させた後にこれらのエマルジョンを混合する方法、固体可塑剤を水に分散させておき、この分散液に熱可塑性樹脂エマルジョン及び粘着付与剤エマルジョンを混合する方法等が挙げられる。固体可塑剤を上記エマルジョン又は水に分散させる方法としては、熔融させた固体可塑剤を分散させる方法、固体可塑剤を微粉末にしながら分散させる方法及び微粉末にした固体可塑剤を分散させる方法等を例示することができる。なお、熱可塑性樹脂エマルジョンは、乳化重合により調製してもよく、また、乳化重合以外の方法により重合体を得た後、必要に応じて添加剤を用いることによりエマルジョン化して調製してもよい。例えば、水溶性の有機溶剤（例えば、イソプロピルアルコールなどのアルコールなど）の存在下で重合した重合体を含む有機溶液に添加剤（例えば、乳化剤、pH調整剤、酸など）を添加した後、水を添加してエマルジョン化し、その後、有機溶剤を除去することにより熱可塑性樹脂エマルジョンを調製することができる。

水性組成物中の固体可塑剤の平均粒子径は、好ましくは0.5～20 μm 程度であり、さらに好ましくは1～15 μm 程度である。平均粒子径が0.5 μm より小さいと耐ブロッキング性が低下したり、粉碎に時間を要して生産性が低下するおそれがある。平均粒子径が20 μm を超えると塗工面がざらつき、記録用シートの品質が低下するおそれがある。

（インク吸収層）

インク吸収層は、単層で構成してもよく、複数の層で構成してもよい。

。また、インク吸収層は、インクを吸収可能な物質で構成されている限り特に制限はない。インク吸収層は重合体で構成でき、重合体としては、例えば、天然高分子又はその誘導体、セルロース誘導体、オレフィン系重合体、アクリル系重合体、スチレン系重合体、ビニル系重合体（酢酸ビニル系共重合体、ビニルエーテル系重合体など）、ビニルアルコール系重合体、ポリアルキレンオキサイド、ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリスルホン、エポキシドから誘導される重合体などが挙げられる。これらの重合体は、親水性基（カルボキシル基、スルホン酸基などの酸性基又はそれらの塩、塩基性基又はその塩）を有していてもよい。インクジェット記録方式においては、水性インクが多用されているため、インク吸収層は、特に水溶性又は水不溶性であっても吸収性を有する高分子（親水性高分子）で構成されるのが好ましい。

親水性高分子としては、例えば、親水性天然高分子又はその誘導体（デンプン、コーンスターチ、アルギン酸ナトリウム、アラビアゴム、ゼラチン、カゼイン、デキストリンなど）、セルロース誘導体（メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルローススルフェート、シアノエチルセルロースなど）、ビニルアルコール系重合体（ポリビニルアルコール、エチレンービニルアルコール共重合体など）、エチレン系重合体（エチレンー無水マレイン酸共重合体など）、酢酸ビニル系共重合体（酢酸ビニルーアクリル酸メチル共重合体など）、ポリアルキレンオキサイド（ポリエチレンオキサイド、エチレンオキサイドープロピレンオキサイドブロック共重合体など）、カルボキシル基又はスルホン酸基を有する重合体又はその塩〔アクリル系重合体（ポリ（メタ）アクリル酸又はその塩（アンモニウム、ナトリウムなどのアルカリ金属塩）、メタクリル酸メチル

ー（メタ）アクリル酸共重合体、アクリル酸ーポリビニルアルコール共重合体など）、ビニルエーテル系重合体（ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルイソブチルエーテルなどのポリビニルアルキルエーテル、メチルビニルエーテルー無水マレイン酸共重合体など）、スチレン系重合体（スチレンー無水マレイン酸共重合体、スチレンー（メタ）アクリル酸共重合体、ポリスチレンスルホン酸ナトリウムなど）、ポリビニルスルホン酸ナトリウムなど]、窒素含有重合体（又はカチオン性ポリマー）又はその塩（ポリビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライドなどの4級アンモニウム塩、ポリジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート塩酸塩、ポリビニルピリジン、ポリビニルイミダゾール、ポリエチレンイミン、ポリアミドポリアミン、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドンなど）などが挙げられる。これらの親水性高分子は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

これらの親水性高分子のうち、セルロース誘導体（特にヒドロキシエチルセルロースなど）、ビニルアルコール系重合体（特にポリビニルアルコールなど）、ビニルエステル系重合体（特に酢酸ビニル系共重合体など）、ポリビニルピロリドンなどが好ましい。

また、ポリオキシアルキレン単位、アセトアセチル基、カルボキシル基、酸無水物基及びアミノ基から選択された少なくとも1つの官能基を有する親水性高分子も好ましい。

ポリオキシアルキレン単位を有する親水性高分子として、例えば、酢酸ビニルとポリオキシアルキレン単位を有するビニル単量体〔（メタ）アクリル酸エステル、アリルエーテルなど〕との共重合体（変性酢酸ビニル系樹脂）などが挙げられる。このような共重合体は、例えば、日本合成化学（株）から商品名「OKS-7158G」などとして入手でき

る。

アセトアセチル基を有する親水性高分子には、ヒドロキシル基を有する親水性高分子とアセト酢酸エステルとの反応により生成するアセトアセチル基含有親水性高分子、例えば、アセトアセチル基変性酢酸ビニル系共重合体（アセトアセチル基含有ポリビニルアルコール、アセトアセチル基含有セルロース誘導体など）が含まれる。アセトアセチル基変性酢酸ビニル系共重合体は、例えば、日本合成化学工業（株）から商品名「Z-320」などとして入手できる。

カルボキシル基変性親水性高分子には、（a）カルボキシル基変性ポリビニルアルコール、例えば、ビニルエステル（酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ギ酸ビニルなど）とカルボキシル基含有不飽和単量体（（メタ）アクリル酸などのモノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などのジカルボン酸又はこれらの酸無水物もしくはモノアルキルエステルなど）との共重合体の部分ケン化物、例としては、スチレンー（メタ）アクリル酸共重合体、（メタ）アクリル酸エステルー（メタ）アクリル酸共重合体（メタクリル酸メチルー（メタ）アクリル酸共重合体など）、酢酸ビニルー（メタ）アクリル酸共重合体などのケン化物など、（b）カルボキシル基含有多糖類、例えば、カルボキシC₁-アルキルセルロース、カルボキシメチルデキストラン、アルギン酸などが含まれる。

酸無水物基含有親水性高分子には、アルキルビニルエーテルー無水マレイン酸共重合体（メチルビニルエーテルー無水マレイン酸共重合体など）、エチレンー無水マレイン酸共重合体、酢酸ビニルー無水マレイン酸共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体、（メタ）アクリル酸エステルー無水マレイン酸共重合体（メタクリル酸メチルー無水マレイン酸共重合体など）などが含まれる。

アミノ基含有親水性高分子には、ポリアミドーポリアミン、ポリビニルアミン、ポリ（N-ビニルホルムアミド）の部分加水分解物、アミノ基含有多糖類（アミノデキストラン、キトサンなど）などが挙げられる。

5 他の好ましい親水性高分子には、エポキシ基を有する親水性高分子が含まれる。エポキシ基含有高分子は、（１）エポキシ基を有する単量体単位を有する単独又は共重合体、（２）樹脂のエポキシ化によるエポキシ化樹脂などのいずれであってもよい。エポキシ基含有単量体としては、例えば、アリルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、メタアリルグリシジルエーテル、1-アリルオキシ-3, 4-エポキシブタン、1-(3-ブテニルオキシ)-2, 3-エポキシプロパン、4-ビニル-1-シクロヘキセン-1, 2-エポキシドなどが例示できる。好ましいエポキシ含有単量体には、アリルグリシジルエーテル、グリシジル（メタ）アクリレートなどが含まれる。

15 エポキシ含有単量体と共重合可能な共重合性モノマーとしては、酢酸ビニルや前記例示の共重合性モノマー、特に、ビニルエステル類（酢酸ビニルなど）、ビニルピロリドン、（メタ）アクリル系単量体（（メタ）アクリル酸C₁₋₈アルキルエステルなど）、カルボキシル基又はその塩を含有する単量体（（メタ）アクリル酸又はその塩など）が使用できる。なお、前記高分子においてビニルエステル類の単位は、加水分解によりビニルアルコール単位を構成してもよい。

また、インク吸収層は、架橋性基を有するカチオン性重合体を含んでもよい。この架橋性基を有するカチオン性重合体は、（１）少なくともカチオン性単量体と架橋性単量体とを含む単量体の重合体、（２）少なくともカチオン性単量体と架橋性単量体と親水性単量体とを含む単量体の重合体で構成できる。好ましいカチオン性重合体は前記（２）の

重合体で構成できる。

前記カチオン性単量体には、第3級アミノ基又はその塩基を有する種々の単量体のほか、第4級アンモニウム塩基を形成可能な基又は第4級アンモニウム塩基を有する種々の単量体が含まれる。

- 5 カチオン性単量体としては、例えば、ジC₁₋₄アルキルアミノ-C₂₋₃アルキル（メタ）アクリルアミド又はその塩〔例えば、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド又はこれらの塩など〕、ジC₁₋₄アルキルアミノ-C₂₋₃アルキル（メタ）アクリレート又はその塩〔例
- 10 えば、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレート又はこれらの塩など〕、ジC₁₋₄アルキルアミノ-C₂₋₃アルキル基置換芳香族ビニル化合物又はその塩〔例えば、4-（2-ジメチルアミノエチル）スチレン、
- 15 4-（2-ジメチルアミノプロピル）スチレンなど、又はこれらの塩など〕、窒素含有複素環式単量体又はその塩〔例えば、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール、ビニルピロリドン又はこれらの塩など〕などが挙げられる。塩としては、ハロゲン化水素塩（塩酸塩、臭化水素酸塩など
- 20 ）、硫酸塩、アルキル硫酸塩（メチル硫酸塩、エチル硫酸塩など）、アルキルスルホン酸塩、アリールスルホン酸塩、カルボン酸塩（酢酸塩など）などが例示できる。なお、第3級アミノ基にアルキル化剤（例えば、エピクロルヒドリン、塩化メチル、塩化ベンジルなどの有機ハロゲン化物など）を反応させることにより第4級アンモニウム塩基を生成させて
- 25 てもよい。カチオン性単量体は単独で又は二種以上を組み合わせ使用できる。

架橋性単量体には、自己架橋性又は反応性官能基を有する種々の単量体、例えば、エポキシ基含有単量体〔例えば、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アリルグリシジルエーテル、1-アリルオキシ-3, 4-エポキシブタン、1-(3-ブテニルオキシ)-2, 3-エポキシ
5 プロパン、4-ビニル-1-シクロヘキセン-1, 2-エポキシドなど〕、メチロール基含有単量体又はその誘導体〔例えば、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミドなどのN-C₁₋₄アルコキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ブチ
10 ロール(メタ)アクリルアミドなど〕、シリル基などの加水分解縮合性基含有単量体〔例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ビニルメトキシジメチルシラン、
ビニルエトキシジメチルシラン、ビニルイソブトキシジメチルシラン、ビニルジメトキシメチルシラン、ビニルジエトキシメチルシラン、ビ
15 ニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、ビニルジフェニルエトキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、γ-(ビニルフェニルアミノ
プロピル)トリメトキシシラン、γ-(ビニルベンジルアミノプロピル)トリメトキシシラン、γ-(ビニルフェニルアミノプロピル)トリエ
トキシシラン、γ-(ビニルベンジルアミノプロピル)トリエトキシシ
20 ラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジエトキシシラン、ジビニルジ(β-メトキシエトキシ)シラン、ビニルジアセトキシメチルシ
ラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルビス(ジメチルアミノ)メチルシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、
ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルフェニルクロロシラン、アリ
25 ルトリエトキシシラン、3-アリルアミノプロピルトリメトキシシラン、アリルジアセトキシメチルシラン、アリルトリアセトキシシラン、ア
リルビス(ジメチルアミノ)メチルシラン、アリルメチルジクロロシラ

ン、アリルジメチルクロロシラン、アリルトリクロロシラン、メタリル
フェニルジクロロシラン、 β -（メタ）アクリロキシエチルトリメトキ
シシラン、 β -（メタ）アクリロキシエチルトリエトキシシラン、 γ -
（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -（メタ）アク
5 リロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロキシプロ
ピルメチルジメトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロキシプロピルメチ
ルジクロロシラン、 γ -（メタ）アクリロキシプロピルトリス（ β -メ
トキシエトキシ）シランなど]、アジリジニル基含有単量体[例えば、
（メタ）アクリル酸 2-（1-アジリジニル）エチル、（メタ）アクリ
10 ル酸 2-（1-アジリジニル）プロピル、（メタ）アクリル酸 3-（1
-アジリジニル）プロピルなど]などが例示できる。これらの架橋性単
量体は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

好ましい架橋性単量体は、加水分解縮合性基、特にアルコキシシリル
基（メトキシシリル基、エトキシシリル基などの C_{1-4} アルコキシシリ
15 ル基など）を有している。

親水性単量体には、例えば、カルボキシル基含有単量体[例えば、（
メタ）アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル
酸、クロトン酸などの遊離のカルボキシル基又は酸無水物基を有する単
量体、及びこれらの塩（アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモ
20 ニウム塩、アミン塩など）]、不飽和多価カルボン酸又はその酸無水物
と炭素数 1～20 程度の直鎖状又は分岐鎖状アルコールとのハーフェス
テル[例えば、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイ
ン酸モノブチル、マレイン酸モノオクチル、マレイン酸モノ 2-エチル
ヘキシルなど]、ヒドロキシル基含有単量体[例えば、（メタ）アクリ
25 ル酸 2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸 2-ヒドロキシプロピ
ル、（メタ）アクリル酸 3-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸

4-ヒドロキシブチルなどの(メタ)アクリル酸ヒドロキシC₂₋₆アルキルエステルなど]、アミド基含有単量体[例えば、(メタ)アクリルアミド、 α -エチル(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミドなど]、スルホン酸基含有単量体[例えば、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸など]、エーテル基含有単量体[例えば、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソプロピルエーテルなどのビニルエーテル類など]、ポリオキシアルキレン基含有単量体[例えば、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートなど]などが例示される。これらの親水性単量体は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

好ましい親水性単量体には、カルボキシル基含有単量体[(メタ)アクリル酸など]、ヒドロキシル基含有単量体[(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピルなど]、ポリオキシアルキレン単位を有する単量体[ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートなど]が含まれる。

これらの単量体は、通常、成膜性や被膜特性を調整するため非イオン性単量体と組み合わせて使用される。

非イオン性単量体には、例えば、アルキルエステル[例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸 t -ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)

アクリル酸 2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリルなどの(メタ)アクリル酸 C_{1-18} アルキルエステルなど]、シクロアルキルエステル[例えば、(メタ)アクリル酸シクロヘキシルなど]、アリアルエステル[例えば、(メタ)アクリル酸フェニルなど]、アラルキルエステル[例えば、(メタ)アクリル酸ベンジルなど]、芳香族ビニル類[例えば、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレンなど]、ビニルエステル類(例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バーサチック酸ビニルなど)、アリルエステル類(例えば、酢酸アリルなど)、ハロゲン含有単量体(例えば、塩化ビニリデン、塩化ビニルなど)、シアン化ビニル[例えば、(メタ)アクリロニトリルなど]、オレフィン類(例えば、エチレン、プロピレンなど)などが含まれる。これらの非イオン性単量体も単独で又は二種以上を組み合わせて使用できる。

非イオン性単量体としては、通常、(メタ)アクリル酸 C_{1-18} アルキルエステル[特に、アクリル酸 C_{2-10} アルキルエステルやメタクリル酸 C_{1-6} アルキルエステル]、芳香族ビニル類[特にスチレンなど]、ビニルエステル類[特に酢酸ビニルなど]が使用される。

前記カチオン性単量体、架橋性単量体及び親水性単量体の使用量は、耐水性やインク吸収性等を損なわない範囲で選択できる。例えば、カチオン性単量体(例えば、第3級アミノ基又は第4級アンモニウム塩基を含む単量体)は、単量体全体の0.1~50モル%(例えば1~45モル%)、好ましくは0.5~40モル%(例えば2~35モル%)、さらに好ましくは1~30モル%(例えば3~25モル%)程度であり、通常、2~25モル%程度である。また、架橋性単量体の量は、例えば、単量体全体の0.1~25モル%、好ましくは0.2~20モル%、さらに好ましくは0.5~15モル%程度であり、通常、0.3~10

モル％程度である。

さらに親水性単量体の使用量は、例えば、単量体全体の 0 ～ 50 モル％、好ましくは 0 ～ 45 モル％（例えば 0.5 ～ 45 モル％）、さらに好ましくは 0 ～ 40 モル％（例えば 1 ～ 35 モル％）程度であり、通常、
5 1 ～ 20 モル％程度である。なお、通常、単量体の残余は前記非イオン性単量体で構成されている。

カチオン性重合体のガラス転移温度は、成膜性などを損なわない範囲で選択でき、例えば、 -20°C ～ 50°C 、好ましくは -10°C ～ 40°C 、さらに好ましくは 0°C ～ 30°C 程度である。このようなガラス転移温
10 度を有する重合体は、前記カチオン性単量体、架橋性単量体と、必要に応じて親水性単量体とを適当に組み合わせることにより調製できる。

本発明の好ましい態様では、インク吸収層は、前記架橋性基を有するカチオン性重合体と前記親水性高分子とで構成されている。このようなインク吸収層は、特にインク吸収性に優れる。この場合、好ましい親水性高分子として、前記カチオン性重合体の反応性官能基（例えば、グリシジル基などのエポキシ基、メチロール基、アルコキシシリル基などの加水分解縮合基、アジリジニル基）に対して反応する官能基を有する親水性高分子、例えば、アセトアセチル基変性親水性高分子（アセトアセチル基変性酢酸ビニル系共重合体など）、カルボキシル基変性親水性高分子（カルボキシル基変性ポリビニルアルコール、カルボキシル基含有多糖類など）、酸無水物基含有親水性高分子（アルキルビニルエーテルー無水マレイン酸共重合体、エチレンー無水マレイン酸共重合体、酢酸ビニルー無水マレイン酸共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体、（メタ）アクリル酸エステルー無水マレイン酸共重合体など）、アミノ基含有親水性高分子（ポリアミドーポリアミン、ポリビニルアミン、
20 25 ポリ（Nービニルホルムアミド）の部分加水分解物、アミノ基含有多糖

類など)などが挙げられる。

上記好ましい態様において、親水性高分子の使用量は、前記カチオン性重合体100重量部に対して、固形分換算で、通常50～1000重量部、好ましくは100～500重量部程度である。

- 5 本発明の他の好ましい態様では、インク吸収層のうち最外層が多孔質層で形成されている。

この多孔質層は、水性インクに対して濡れ性を有し、且つ孔中に水性インクが浸透可能であれば特に制限されない。前記多孔質層は、通常、種々のポリマー、例えば、オレフィン系重合体、ビニル系重合体、アクリル系重合体、スチレン系重合体、ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリスルホン、エポキシドから誘導される重合体、セルロース誘導体などで構成できる。

10

好ましい多孔質層は、水性インクに濡れ性が高く、孔中に水性インクが侵入するに十分な親水性表面を有している。このような多孔質層は、親水性重合体又は親水化处理された重合体で構成できる。なお、親水性重合体又は親水化处理された重合体とは、接触角が80°未満（好ましくは0～60°、特に0～40°程度）の重合体を意味する。接触角とは、室温で、重合体面上の水滴の広がりが停止した状態で、水滴の表面と重合体面との交点において、水滴に対する接線と重合体面との間の角度である。

15

20

親水性重合体としては、前記インク吸収層と同様な親水性高分子が使用できる。より具体的には、親水性重合体としては、例えば、セルロース誘導体〔セルロースエステル（酢酸セルロース、セルロースプロピオネート、セルロースブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートフタレートなどの有機酸エステル；硝酸セルロース、硫酸セルロース、リン酸セル

25

ロースなどの無機酸エステル；硝酸酢酸セルロースなどの混酸エステルなど）、セルロースエーテル（エチルセルロースなど）など]、アクリル系重合体〔前記例示のポリ（メタ）アクリル酸エステル、ポリアクリロニトリル、ポリアクリルアミド、ポリN-メチルアクリルアミドなど〕、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド（ポリエチレングリコールなど）、ポリ酢酸ビニル及びその完全又は部分ケン化物（ポリビニルアルコールなど）、エチレン-酢酸ビニル共重合体及びその完全又は部分ケン化物（エチレン-ビニルアルコール共重合体）、ポリアルキルビニルエーテル（ポリメチルビニルエーテルなど）、カルボキシル基含有重合体又はその塩（スチレン-無水マレイン酸共重合体、（メタ）アクリル酸アルキルエステル-（メタ）アクリル酸共重合体、メチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体など）、ポリアミド、ポリエチレンイミン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンなどが挙げられる。これらの親水性重合体は単独で又は二種以上組合せて使用できる。

15 なお、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのオレフィン系樹脂、ポリスチレンなどのスチレン系樹脂、フッ素樹脂などの疎水性重合体であっても、界面活性剤、湿潤剤などの添加や塗布、プラズマ処理、コロナ放電処理などの処理により表面に親水性を付与することができ、このような親水性が付与された疎水性重合体も前記親水性重合体に含まれる。

20 多孔質層は、好ましくはセルロースエステル、（メタ）アクリロニトリル系重合体、（メタ）アクリル酸エステル系重合体及びポリスルホン系重合体から選択された少なくとも一種で構成され、平均孔径が0.5～5 μ m程度であるのが好ましい。

25 多孔質層を形成するための好ましいセルロースエステルには、セルロース有機酸エステル（例えば、炭素数2～4程度の有機酸とのエステル）、特にセルロースアセテート（セルロースジアセテートやセルロース

トリアセートなど) などが含まれる。

セルロース誘導体 (セルロースエステルなど) の粘度平均重合度は、例えば、50～800、好ましくは75～500、さらに好ましくは100～250 (特に100～200) 程度である。粘度平均重合度100～190程度のセルロースアセートも有効に使用できる。

セルロースアセートなどのセルロースエステルの粘度平均重合度は、宇田らの極限粘度法 (宇田和夫、斎藤秀夫、繊維学会誌、第18巻1号、105～120頁、1962年) により測定できる。すなわち、メチレンクロライド/メタノール=9/1 (重量比) の混合溶液に精秤したセルロースエステルを溶解し、所定の濃度 c (2.00 g/L) の溶液を調整する。この溶液をオストワルド粘度計に注入し、25℃で粘度計の刻線間を溶液が通過する時間 (秒) t を測定する。一方、前記混合溶剤単独についても上記と同様にして通過する時間 (秒) t_0 を測定し、下記式に従って、粘度平均重合度を算出する。

$$\eta_{rel} = t / t_0$$

$$[\eta] = (\ln \eta_{rel}) / c$$

$$DP = [\eta] / 6 \times 10^{-4}$$

(式中、 t は溶液の通過時間 (秒)、 t_0 は溶媒の通過時間 (秒)、 c は溶液のセルロースエステル濃度 (g/L)、 η_{rel} は相対粘度、 $[\eta]$ は極限粘度、 DP は平均重合度を示す)

セルロース誘導体の平均置換度は、1～3程度の範囲から選択できる。例えば、好ましいセルロースアセートでは、例えば、平均酢化度42～62% (43～60%) 程度、好ましくは42～57%程度である。

ビニル系重合体のうち、(メタ) アクリロニトリル系重合体および(メタ) アクリル酸エステル系重合体が好ましい。すなわち、(メタ) ア

クリロニトリル、(メタ)アクリル酸エステル系単量体から選択された少なくとも一種の(メタ)アクリル系単量体の単独又は共重合体、この(メタ)アクリル系単量体と他の共重合性単量体〔ビニルエステル系単量体、複素環式ビニル系単量体、芳香族ビニル単量体、重合性不飽和ジカルボン酸又はその誘導体などから選択された少なくとも一種の単量体〕との共重合体が好ましい。(メタ)アクリロニトリル系重合体には、ポリアクリロニトリル、ポリメタアクリロニトリル、(メタ)アクリロニトリルと共重合性単量体との共重合体が含まれる。前記共重合性単量体としては、例えば、ビニルエステル系単量体(酢酸ビニルなど)、(メタ)アクリル系単量体〔(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸 C_{1-8} アルキルエステル、 C_{1-4} アルキルアミノ- C_{2-4} アルキル(メタ)アクリレートなど〕、窒素含有複素環式ビニル系単量体(ビニルピロリドンなど)又はこれらの組合わせなどが挙げられる。

(メタ)アクリル酸エステル系重合体としては、前記(メタ)アクリル系単量体の単独又は共重合体、(メタ)アクリル系単量体と共重合性単量体(ビニルエステル系単量体、芳香族ビニル単量体、重合性不飽和ジカルボン酸又はその誘導体など)との共重合体などが例示できる。

前記多孔質層は、多数の細孔を有しており、細孔は、貫通孔、網目状などの無定形孔などのいずれであってもよい。好ましい多孔質層は、通常、ミクロ層分離構造を有している。このミクロ層分離構造において、細孔の形状は、通常、不定形であり、不規則で非円形である。

多孔質層の平均孔径は、例えば、 $0.001 \sim 10 \mu m$ (例えば、 $0.005 \sim 10 \mu m$)、好ましくは $0.005 \sim 5 \mu m$ (例えば、 $0.01 \sim 5 \mu m$)、さらに好ましくは $0.005 \sim 2.5 \mu m$ (例えば、 $0.005 \sim 1 \mu m$)程度であってもよい。平均孔径が $0.001 \mu m$ 未満では、インク吸収性がさほど改善されず、 $10 \mu m$ を越えると耐水

性や印字品質が低下しやすい。

多孔質層の空孔率は、インク吸収性に応じて選択でき、例えば、10
～70%（例えば、10～65%）、好ましくは15～65%（例えば
、15～50%）、さらに好ましくは20～60%（例えば、20～4
5 5%）程度である。

多孔質層の厚さは用途によって適宜選択でき、例えば、1～100 μ m
m、好ましくは3～50 μ m、特に3～20 μ m程度である。多孔質層
の厚さが1 μ m未満では、耐水性が不十分であり、100 μ mを越える
場合にはインクの吸収性が低下するおそれがある。

10 前記多孔質層は濡れ性が高く、孔中に水性インクが侵入するに十分な
親水性表面を有しているため、インクジェット方式において、飛翔され
たインクが、多孔質層を形成する親水性重合体に速やかに吸収されて、
記録用シートの表面では迅速に見掛け上の乾燥状態を得ることができる。

本発明に用いられる多孔質層は、通常膜フィルターとして市販されて
15 いる多孔質膜であってもよい。市販品としては、例えば、トリアセチル
セルロース製メンブレンフィルター（富士写真フイルム（株）社製）、
トリアセチルセルロース／ニトロセルロース混合セルロース製メンブレ
ンフィルター（ミリポア製）などが例示できる。

本発明においては、耐水性を向上させるため、前記インク吸収層に架
20 橋剤を添加してもよい。架橋剤としては、例えば、有機系架橋剤（アミ
ノ樹脂、エポキシ系化合物、アミン化合物、多価カルボン酸又は酸無水
物、ポリイソシアネート、ブロック型ポリイソシアネートなど）、無機
系架橋剤（ホウ酸又はホウ酸塩、ジルコニウム化合物、チタニウム化合
物、アルミニウム化合物、リン化合物、シランカップリング剤など）な
25 どが例示できる。これらの架橋剤は単独で又は2種以上使用できる。

インク吸収層には、硬化反応を促進するために、硬化剤（硬化触媒又

は硬化促進剤)を添加してもよい。硬化剤としては、例えば、有機スズ化合物、有機アルミニウム化合物、有機チタニウム化合物、有機ジルコニウム化合物、酸性化合物、塩基性化合物、酸性リン酸エステル、前記酸性リン酸エステルとアミンの混合物または反応物が挙げられる。これらの硬化剤は単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

さらに、着色剤(染料)の定着性を向上させるため、染料固着剤、特に高分子染料固着剤を用いるのが有利である。染料固着剤(高分子染料固着剤)は、通常、分子中にカチオン基(特に、グアニジル基や第4級アンモニウム塩型の強いカチオン基)を有している。染料固着剤は水溶性であってもよい。染料固着剤としては、例えば、ジシアン系固着剤、ポリアミン系固着剤、ポリカチオン系固着剤などが例示できる。これらの染料固着剤も単独で又は二種以上混合して使用できる。

インク吸収層には、インク吸収性や耐ブロッキング性を向上させるために、粉粒体(顔料など)を含有させてもよい。粉粒体としては、例えば、無機粉粒体(ホワイトカーボン、微粒子状珪酸カルシウム、ゼオライト、アルミノ珪酸マグネシウム、焼成珪成土、微粒子状炭酸マグネシウム、微粒子状アルミナ、シリカ、タルク、カオリン、デラミカオリン、クレー、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、二酸化チタン、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、珪酸マグネシウム、硫酸カルシウム、セリサイト、ベントナイト、スメクタイトなどの鉱物質粉粒体など)、有機粉粒体(ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂などの架橋又は非架橋有機微粒子、微小中空粒子などの有機質粉粒体など)が挙げられる。これらの粉粒体は、一種又は二種以上適宜選択して併用可能である。

インク吸収層は、さらに特性を損なわない範囲で慣用の添加剤、例え

ば、分散剤、界面活性剤、蛍光塗料、pH調整剤、消泡剤、湿潤剤、塗布性改良剤、増粘剤、滑剤、安定剤（酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤など）、帯電防止剤、アンチブロッキング剤、防腐剤等を含んでもよい。

- 5 インク吸収層の厚みは、用途に応じて選択でき、例えば、5～50 μ m、好ましくは10～30 μ m程度であり、通常、5～30 μ m程度である。インク層の最外層として多孔質層を設ける場合には、インク吸収層の総厚みは、5～150 μ m、好ましくは8～50 μ m程度である。

- 10 インク吸収層は、前記インク吸収性重合体（親水性高分子）を含む塗布液を基材に塗布し乾燥することにより形成できる。インク吸収性の塗布液は、前記親水性高分子と溶媒（水又は有機溶媒）とで構成され、前記添加剤を含んでもよい。また、フィルム状のインク吸収層を基材に、必要により接着剤などを用いて、貼り付けなどにより積層させてもよい。また、多孔質層を設ける場合には、多孔質層と他のインク吸収層
15 との積層体を形成した後、他のインク吸収層側を基材上に、必要により接着剤などを用いて貼り付けなどにより積層させることもできる。

- 20 多孔質層は、必要により接着剤などを用いて積層させてもよく、例えば、①良溶剤と貧溶剤とを用いて高分子をミクロ相分離させる相分離法、②高分子を発泡させて孔を形成する発泡法、③高分子フィルムを延伸
25 処理する延伸法、④放射線を高分子フィルムに照射して孔を形成する放射線照射法、⑤溶剤に対する可溶成分（高分子、無機塩類など）と前記溶剤に対する不溶性高分子とで形成されたフィルムを、前記溶剤により可溶成分を抽出除去して孔を形成する抽出法、⑥有機粒子（高分子粒子など）又は無機粒子をバインダーなどで結合し粒子間の間隙に孔を形成
30 する焼結法などにより形成することもできる。好ましい方法には、前記①相分離法、特に基材又は他のインク吸収層の上に重合体を含む塗布液

を塗布した後、多孔質層の孔を形成する方法（すなわち、成膜工程で多孔質層の細孔を形成する方法）が含まれる。

前記①相分離法において、多孔質層の細孔は湿式相転換法（すなわち、重合体の良溶媒溶液をインク吸収層上に塗布した後、スプレー、浸漬
5 などにより塗布層に前記重合体に対する貧溶媒を適用して細孔を形成する方法）により形成してもよいが、乾式相転換法（すなわち、重合体と、この重合体に対する良溶剤と、この良溶剤よりも沸点が高く、前記重合体に対する貧溶剤とを含む塗布液をインク吸収層の上に塗布した後、溶媒を蒸発させて乾燥することによりマイクロ相分離を生じさせて多孔質
10 層を形成する方法）により形成するのが量産性などの点から好ましい。

この乾式相転換法では、重合体と良溶剤と貧溶剤とを含む塗布液を塗布後、乾燥すると、沸点の低い良溶剤が優先的に蒸発し、良溶剤の蒸発の進行に伴って、重合体の溶解度が低下し、重合体はミセル（ゲル相）を形成し貧溶剤相と相分離する。さらに乾燥が進むと、ミセルの凝固・
15 接触により網目構造が形成され、貧溶剤の蒸発の完了により、粒子間に細孔を有する多孔質相が形成される。

乾式相転換法（乾式相分離法）では、良溶剤よりも沸点の高い溶媒（高沸点溶媒）を貧溶媒として使用することが肝要であり、上記乾式相分離プロセスにおいて、多孔質膜の孔径を制御するには、良溶媒と貧溶媒
20 を選定することが重要である。良溶媒と貧溶媒は、重合体の種類などに応じて、脂肪族炭化水素類（ヘキサン、オクタンなど）、脂環族炭化水素類（シクロヘキサンなど）、芳香族炭化水素類（トルエン、キシレンなど）、ハロゲン化炭化水素類（塩化メチレン、塩化エチレンなど）、アルコール類（メタノール、エタノール、ブタノールなど）、エステル
25 類（酢酸メチル、酢酸エチルなど）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトンなど）、エーテル類（ジオキサン、ジエチルエーテル、テトラ

ヒドロフランなど)、セロソルブ類などの種々の溶媒から実験的に選択できる。塗布液の重合体の含有量は、重合体の重合度などに応じて選択でき、例えば、5～30重量%、好ましくは5～20重量%、特に5～15重量%程度である。

- 5 塗布液は、慣用の流延又は塗布方法、例えば、ロールコーター、エアナイフコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、バーコーター、コンマコーター、グラビアコーター、シルクスクリーンコーター法などにより、基材上に流延又は塗布される。

- 10 インクジェット記録方式では、前記記録用シートに染料インク又は顔料インクなどのインク成分をインク吸収層側から飛翔させ画像を形成する。このような記録物は、記録画像がインク吸収層（多孔質層を設けた場合には、多孔質層の孔中や他のインク吸収層）に形成されるため、画像の耐水性、耐久性に優れる。特に、インク吸収層を、架橋性基を有するカチオン性重合体と親水性高分子とで構成したり、インク吸収層の最
15 外層として多孔質層を設けた場合には、インク吸収性、印字性及び耐水性が著しく向上する。なお、インク成分として、顔料インクを用いると記録画像の耐水性に優れるが、インク吸収層の最外層として多孔質層を設けた場合には、顔料インクのような粒子状着色剤であっても、その多孔質層の孔中に取り込んで定着させるため、耐水性を大幅に改善できる
20 。

- 本発明の記録用シート2は、インク吸収層とは反対側にディレイドタック層が形成されているので、インク吸収層に画像を形成する前又は画像を形成した後に、例えば、上質紙、コート紙、プラスチックフィルム、ガラス、金属などの所望の物品に、加熱という簡単な操作で容易に貼
25 付できる。

本発明の記録用シート2は、前記ディレイドタック層を構成する固体

可塑剤として特定の成分を用いるので、ディレイドタック層を形成する際、より高い温度で加熱乾燥を行うことができ、生産性を向上できるだけでなく、優れた接着性を有していながら、長期間保存してもブロッキングが生じない。

- 5 本発明の記録用シート2は、インクの小滴を飛翔させて記録するインクジェット記録方式による記録用シートとして有用であるが、オフセット印刷、フレキソ印刷などの印刷用シート（特に水性インク用シート）などとしても利用できる。

10 本発明の記録用シート2は、生産性が高く、接着性に優れ、しかも高い耐ブロッキング性を有する。また、インクの吸収性、印字性及び耐水性に優れる。

[シュリンクラベル]

15 本発明のシュリンクラベルでは、シュリンクフィルム上に、熱可塑性樹脂、固体可塑剤及び粘着付与剤からなるディレイドタック層が形成されている。

熱可塑性樹脂としては、前記本発明の熱可塑性樹脂組成物における熱可塑性樹脂と同様のものを使用できる。熱可塑性樹脂のガラス転移温度（ T_g ）は、被着物の種類等を考慮し、粘着シートとした場合の接着性及び耐ブロッキング性を損なわない範囲で適宜選択でき、通常、 $-10 \sim 70^\circ\text{C}$ 程度、好ましくは $-10 \sim 25^\circ\text{C}$ 程度である。前記ガラス転移温度が -10°C 未満の場合には耐ブロッキング性が低下しやすい。また、前記ガラス転移温度が高すぎると、接着性が低下しやすくなる。

20

本発明の主たる特徴は、固体可塑剤として、前記（i）多エステル化合物（第1の化合物群）、（iia）リン化合物（第2の化合物群）、（
25 iiii a）ジエステル化合物（第3の化合物群）及び（iv）ジシクロヘキシルフタレート（第4の化合物群）の4種の化合物群のうち少なくとも

2種の化合物群に含まれる化合物を組み合わせる点にある。

前記多エステル化合物のなかでも、前記 (A11) 1 若しくは複数のアルキル基で置換され且つ置換基の炭素数の合計が3以上である置換シクロヘキサノール、又は (A21) ヒドロキシル基又はヒドロキシメチル基
5 が結合した6員飽和炭素環を少なくとも含む橋かけ環を有するアルコールと、(B) 多塩基酸との多エステル化合物が好ましい。

これらの固体可塑剤は、前記本発明の熱可塑性樹脂組成物1において記載した固体可塑剤と同様である。

本発明では、固体可塑剤として、前記 (i) ~ (iv) の4種の化合物
10 群のうち少なくとも2種の化合物群に含まれる化合物を組み合わせる。その態様として、(1) 多エステル化合物 (i) とリン化合物 (iia) との組み合わせ、(2) 多エステル化合物 (i) とジエステル化合物 (iiia) との組み合わせ、(3) 多エステル化合物 (i) とジシクロヘキシルフタレート (iv) との組み合わせ、(4) リン化合物 (iia)
15 a) とジエステル化合物 (iiia) との組み合わせ、(5) リン化合物 (iia) とジシクロヘキシルフタレート (iv) との組み合わせ、(6) ジエステル化合物 (iiia) とジシクロヘキシルフタレート (iv) との組み合わせ、(7) 多エステル化合物 (i) とリン化合物 (iia) とジエステル化合物 (iiia) との組み合わせ、(8) 多エステル化合物 (i)
20 i) とジエステル化合物 (iiia) とジシクロヘキシルフタレート (iv) との組み合わせ、(9) リン化合物 (iia) とジエステル化合物 (iia) とジシクロヘキシルフタレート (iv) との組み合わせ、(10) 多エステル化合物 (i) とリン化合物 (iia) とジエステル化合物 (iia) とジシクロヘキシルフタレート (iv) との組み合わせが挙げられる。これらの中でも、前記多エステル化合物 (i)、リン化合物 (iia)
25) 及びジエステル化合物 (iiia) の3種の化合物群のうちの少なくとも

も2種の化合物群に含まれる化合物を含む組み合わせが好ましい。

前記4種の化合物群のうちの少なくとも2種の化合物群に含まれる化合物は、それぞれ、固体可塑剤全量に対して、例えば1～99重量%程度、特に5～95重量%程度、就中5～80重量%程度であるのが好ましい。

本発明において、ディレイドタック層における固体可塑剤の含有量は、熱可塑性樹脂100重量部に対して、例えば30～1000重量部、好ましくは100～1000重量部、さらに好ましくは150～900重量部、特に200～800程度である。固体可塑剤の含有量が30重量部より少ないと、加熱時に十分な粘着性が発現しない場合が生じ、また、1000重量部より多いと、凝集力が低下し十分な接着強度が発現しないことがある。

本発明のシュリンクラベルでは、ディレイドタック層に含有させる固体可塑剤として上記のように特定の化合物群に属する異種の化合物を複数種組み合わせて用いるので、ラベルの貼付温度で熔融して容易に可塑化されるだけでなく、固体可塑剤の再結晶化が遅延され、高い透明性及び接着性が長期に亘って持続する。そのため、ボトルなどの容器等に強固に且つ長期間安定に固定できる。

本発明では、必要に応じて上記以外の固体可塑剤を本発明の効果を損なわない範囲で併用してもよい。併用し得る他の固体可塑剤としては、前記本発明の熱可塑性樹脂組成物1の場合と同様の化合物が挙げられる。

ディレイドタック層を構成する粘着付与剤としては、前記のものを使用できる。これらの粘着付与剤は2種以上併用してもよい。

ディレイドタック層中の粘着付与剤の含有量は特に限定されるものではないが、熱可塑性樹脂と前記固体可塑剤との組合せに応じて適宜選択

でき、通常、熱可塑性樹脂 100 重量部に対して 10～600 重量部程度であり、20～500 重量部程度が好ましい。

前記ディレイドタック層には、その特性を損なわない範囲で慣用の添加剤、例えば、成膜助剤、消泡剤、塗布性改良剤、増粘剤、滑剤、安定剤（酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤等）、帯電防止剤、ブロッキング防止剤（無機粒子、有機粒子等）を添加してもよい。成膜助剤としては前記のものを使用できる。

ディレイドタック層は、前記熱可塑性樹脂、固体可塑剤及び粘着付与剤を含む熱可塑性樹脂組成物をシュリンクフィルム上に塗工することにより形成できる。例えば、前記熱可塑性樹脂が水に分散している水性組成物を塗工したり、前記熱可塑性樹脂等を有機溶剤に溶解させて塗工したり、或いは前記熱可塑性樹脂組成物を加熱溶融して塗工することによりディレイドタック層を形成できる。これらの中でも、熱可塑性樹脂が水に分散している水性組成物を塗工する方法が好ましい。

前記水性組成物において、熱可塑性樹脂の分散に用いる分散剤としては、特に限定されるものではなく、従来より公知のアニオン系、ノニオン系分散剤等の何れをも使用することができる。アニオン系分散剤としては、カルボン酸塩、硫酸エステル塩、スルホン酸塩、リン酸エステル塩等を挙げることができ、これらの中でもカルボン酸アンモニウム塩が好ましい。ノニオン系分散剤としては、ポリエチレングリコール型のもの、多価アルコール型のものなどを挙げることができる。

前記水性組成物の調製法も、従来より公知の各種の方法を採用することができる。例えば、上記調製法として、熱可塑性樹脂組成物を構成する各成分を予め混合した後に水に分散させる方法、熱可塑性樹脂エマルジョン又は粘着付与剤エマルジョンに固体可塑剤を分散させた後にこれらのエマルジョンを混合する方法、固体可塑剤を水に分散させておき、

この分散液に熱可塑性樹脂エマルジョン及び粘着付与剤エマルジョンを混合する方法等が挙げられる。固体可塑剤を上記エマルジョン又は水に分散させる方法としては、熔融させた固体可塑剤を分散させる方法、固体可塑剤を微粉末にしながら分散させる方法及び微粉末にした固体可塑剤を分散させる方法等を例示することができる。

なお、熱可塑性樹脂エマルジョンは、乳化重合により調製してもよく、また、乳化重合以外の方法により重合体を得た後、必要に応じて添加剤を用いることによりエマルジョン化して調製してもよい。例えば、水溶性の有機溶剤（例えば、イソプロピルアルコールなどのアルコールなど）の存在下で重合した重合体を含む有機溶液に添加剤（例えば、乳化剤、pH調整剤、酸など）を添加した後、水を添加してエマルジョン化し、その後、有機溶剤を除去することにより熱可塑性樹脂エマルジョンを調製することができる。

水性組成物中の固体可塑剤の平均粒子径は、好ましくは0.5～20 μm 程度であり、さらに好ましくは1～15 μm 程度である。平均粒子径が0.5 μm より小さいと耐ブロッキング性が低下したり、粉碎に時間を要して生産性が低下するおそれがある。平均粒子径が20 μm を超えると塗工面がざらつき、ラベルの品質が低下するおそれがある。

熱可塑性樹脂組成物の塗工方法としては、例えばロールコーター、エヤナイフコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、バーコーター、コンマコーター、グラビアコーター、シルクスクリーンコーター等を用いた方法を挙げることができる。ディレードタック層の厚みは、例えば4～20 μm 、好ましくは5～15 μm 程度である。

本発明のシュリンクラベルにおいて、基材となるシュリンクフィルムとしては、少なくとも一方向に熱収縮性を示す従来公知の熱収縮性プラスチックフィルムを使用でき、例えば、ポリ塩化ビニル；ポリエチレン

、ポリプロピレンなどのポリオレフィン；ポリスチレンなどのスチレン系樹脂；ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル；これらの複合体等からなる一軸又は二軸延伸フィルムなどが挙げられる。シュリンクフィルムの厚みは、例えば15～150 μ m、好ましくは20～120 μ m程度である。

シュリンクフィルムの少なくとも一方の面には、文字や図柄等を構成する印刷層が形成されていてもよい。印刷層はシュリンクフィルム上に慣用の印刷法（例えば、凸版印刷、平板印刷、グラビア印刷等）により印刷を施すことで形成できる。

また、シュリンクフィルムとディレイドタック層の間には、隠蔽層が形成されていてもよい。隠蔽層を形成したシュリンクラベルでは、印刷済の容器等に適用した場合、容器等に直接印刷されている不要な表示を視覚に触れないようにすることができる。隠蔽層は、隠蔽力を有する物質を含む組成物を慣用の印刷法又はコーティング法を用いて印刷又は塗布することにより形成できる。例えば、前記隠蔽力を有する物質、ビヒクル（油、樹脂、溶剤、可塑剤など）、添加剤（ワックス、界面活性剤など）などからなる印刷インキを慣用の印刷法により印刷して隠蔽層を形成できる。

隠蔽力を有する物質としては、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛等の白色顔料、カーボンプラック等の黒色顔料、青色顔料などの顔料；アルミ粉、ブロンズ粉などの金属粉などが挙げられる。前記ビヒクルを構成する樹脂としては、特に限定されず、例えば、天然樹脂（ロジン、セラック、ギルソナイトなど）、天然樹脂誘導体（ロジン誘導体など）、合成樹脂（フェノール樹脂、ケトン樹脂、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリプロピレン、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース誘導体など）などが挙げられるが、隠蔽層のディレイドタック層から

の剥離を防止するため、該ディレイドタック層を構成する熱可塑性樹脂に対して親和性を有する樹脂を用いるのが好ましい。隠蔽層は複数の層で構成してもよい。なお、シュリンクフィルムの両面のうちディレイドタック層側の面に印刷層が形成されている場合には、隠蔽層は前記印刷層とディレイドタック層との間に形成される。隠蔽層の厚みは、例えば
5 3～20 μm 、好ましくは4～15 μm 程度である。

また、金属光沢を出すため、シュリンクフィルムとディレイドタック層との間に、金属蒸着層を設けてもよい。なお、シュリンクフィルムの両面のうちディレイドタック層側の面に印刷層が形成されている場合には、金属蒸着層は前記印刷層とディレイドタック層との間に形成される。
10 金属蒸着層を構成する金属としては、例えば、アルミニウム、クロム、ニッケルなどが挙げられる。蒸着層の形成は、慣用の方法、例えば、真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法などにより行うことができる。金属蒸着層の厚みは、例えば0.01～0.5 μm 、
15 好ましくは0.02～0.3 μm 程度である。

本発明のシュリンクラベルは、フラット状で用いてもよいが、ディレイドタック層を内側にした筒状の形態で使用される場合が多い。本発明のシュリンクラベルは、例えば、いわゆるペットボトルなどのプラスチック容器、ガラス容器、金属容器などに使用できる。

20 本発明のシュリンクラベルは、ディレイドタック層に含有させる固体可塑剤として特定の化合物群に含まれる化合物を2種以上組み合わせて用いるので、加熱により容易に粘着性が発現すると共に、固体可塑剤の再結晶化が遅延し、優れた透明性及び接着強度が長期間持続する。そのため、容器等の被着体に強固に且つ長期間安定に固定できる。

25 [水系樹脂組成物及び水系コーティング剤]

本発明の水系樹脂組成物を構成する樹脂の共重合用各成分について説

明する。本発明においては、加水分解性シリル基を有する重合性不飽和単量体（G）を共重合用成分の1つとして用いる。

この単量体（G）を重合用成分として用いることにより、加水分解性シリル基が塗膜形成時に架橋性官能基として作用し、塗膜の耐水性、耐
5 溶剤性及び密着性を向上させることが可能となる。

加水分解性シリル基を有する重合性不飽和単量体（G）としては、例えば、前記本発明の感熱性粘着剤3において示した、式（13）で表されるシリル基を含む重合性不飽和単量体が挙げられる。式中の符号の意義、置換基の例は前記と同様である。

10 加水分解性シリル基を有する重合性不飽和単量体（G）には、例えば、前記本発明の感熱性粘着剤3において、シリル基を含む重合性不飽和単量体の例として示した式（14）～（25）で表される化合物が含まれる。式中の符号の意義、置換基の例は前記と同様である。

前記式（14）で表される化合物としては、例えば、ビニルトリクロロ
15 シラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビニルメチルフェニルクロロシラン、イソプロペニルトリクロロシラン、イソプロペニルメチルジクロロシラン、イソプロペニルジメチルクロロシラン、イソプロペニルメチルフェニルクロロシランなどが挙げられる。

20 前記式（15）で表される化合物としては、例えば、アリルトリクロロシラン、アリルメチルジクロロシラン、アリルジメチルクロロシランなどが挙げられる。

前記式（16）で表される化合物としては、例えば、2-（メタ）アクリロキシエチルトリクロロシラン、3-（メタ）アクリロキシプロピル
25 トリクロロシラン、2-（メタ）アクリロキシエチルメチルジクロロシラン、3-（メタ）アクリロキシプロピルメチルジクロロシラン、2-

(メタ) アクリロキシエチルジメチルクロロシラン、3-(メタ) アクリロキシプロピルジメチルクロロシランなどが挙げられる。

前記式 (17) で表される化合物としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ビニルトリ(ヘキシルオキシ)シラン、ビニルトリ(オクチルオキシ)シラン、ビニルトリ(デシルオキシ)シラン、ビニルトリ(ドデシルオキシ)シラン、ビニルジメトキシメチルシラン、ビニルジエトキシメチルシラン、ビニルメトキシジメチルシラン、ビニルエトキシジメチルシラン、ビニルブトキシジメチルシラン、ビニルジフェニルエトキシシラン、イソプロペニルトリメトキシシラン、イソプロペニルトリエトキシシラン、イソプロペニルトリブトキシシラン、イソプロペニルトリ(ヘキシルオキシ)シラン、イソプロペニルトリ(オクチルオキシ)シラン、イソプロペニルトリ(デシルオキシ)シラン、イソプロペニルトリ(ドデシルオキシ)シラン、イソプロペニルジメトキシメチルシラン、イソプロペニルジエトキシメチルシラン、イソプロペニルメトキシジメチルシラン、イソプロペニルエトキシジメチルシラン、イソプロペニルブトキシジメチルシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シランなどが挙げられる。

前記式 (18) で表される化合物としては、例えば、アリルトリメトキシシラン、ビニルデシルトリメトキシシラン、ビニルオクチルトリメトキシシラン、ビニルフェニルトリメトキシシラン、ビニルフェニルジメトキシメチルシラン、ビニルフェニルメトキシジメチルシラン、イソプロペニルフェニルトリメトキシシラン、イソプロペニルフェニルジメトキシメチルシラン、イソプロペニルフェニルメトキシジメチルシランなどが挙げられる。

前記式 (19) で表される化合物としては、例えば、2-(メタ) アク

リロキシエチルトリメトキシシラン、2-（メタ）アクリロキシエチルトリエトキシシラン、3-（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-（メタ）アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-（メタ）アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-（メタ）アクリロキシプロピルジエトキシメチルシラン、3-（メタ）アクリロキシプロピルトリス（2-メトキシエトキシ）シランなどが挙げられる。

前記式（20）で表される化合物としては、例えば、3-（アリルオキシカルボニル- α -フェニレン-カルボキシ）プロピルトリメトキシシラン、3-（アリルオキシカルボニル- α -フェニレン-カルボキシ）プロピルジメトキシメチルシラン、3-（アリルオキシカルボニル- α -フェニレン-カルボキシ）プロピルメトキシジメチルシラン、3-（イソプロペニルメチレンオキシカルボニル- α -フェニレン-カルボキシ）プロピルトリメトキシシラン、3-（イソプロペニルメチレンオキシカルボニル- α -フェニレン-カルボキシ）プロピルジメトキシメチルシラン、3-（イソプロペニルメチレンオキシカルボニル- α -フェニレン-カルボキシ）プロピルメトキシジメチルシランなどが挙げられる。

前記式（21）で表される化合物としては、例えば、3-（ビニルフェニルアミノ）プロピルトリメトキシシラン、3-（ビニルフェニルアミノ）プロピルトリエトキシシラン、3-（ビニルベンジルアミノ）プロピルトリメトキシシラン、3-（ビニルベンジルアミノ）プロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。

前記式（22）で表される化合物としては、例えば、3-〔ビニルフェニレンメチレン（エチレンジアミノ）〕プロピルトリメトキシシラン、3-〔イソプロペニルフェニレンメチレン（エチレンジアミノ）〕プロ

ピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

前記式 (23) で表される化合物としては、例えば、2- (ビニルオキシ) エチルトリメトキシシラン、3- (ビニルオキシ) プロピルトリメトキシシラン、4- (ビニルオキシ) ブチルトリエトキシシラン、2- (イソプロペニルオキシ) エチルトリメトキシシランなどが挙げられる。
5

前記式 (24) で表される化合物としては、例えば、3- (アリルオキシ) プロピルトリメトキシシラン、10- (アリルオキシカルボニル) デシルトリメトキシシラン、3- (イソプロペニルメチレンオキシ) プロピルトリメトキシシラン、10- (イソプロペニルメチレンオキシカルボニル) デシルトリメトキシシランなどが挙げられる。
10

前記式 (25) で表される化合物としては、例えば、3- [(メタ) アクリロキシエチレンオキシ] プロピルトリメトキシシラン、3- [(メタ) アクリロキシエチレンオキシ] プロピルジメトキシメチルシランなどが挙げられる。
15

また、加水分解性シリル基を有する重合性不飽和単量体 (G) は、例えば、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジエトキシシラン、ジビニルジ (β-メトキシエトキシ) シランなどのジビニル基含有化合物であってもよい。

20 加水分解性シリル基を有する重合性不飽和単量体 (G) は単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。好ましいシリル基含有単量体としては、取り扱い性、経済性及び副反応の抑制などの点から、例えば、アルコキシシリル基を含有するビニル系単量体が挙げられる。

本発明においては、少なくとも1種類のイオン形成性基を有する重合性不飽和単量体 (H) を樹脂の共重合用成分の1つとして用いる。この
25 単量体 (H) を重合用成分として用いることにより、得られる重合体が

イオン形成性基を有することとなり、重合体を容易に乳化することができる。

イオン形成性基としては、アミノ基、イミド基などのカチオン形成性基、カルボキシル基などのアニオン形成性基が挙げられる。

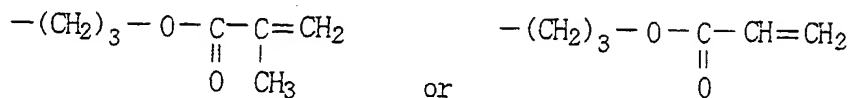
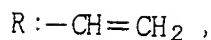
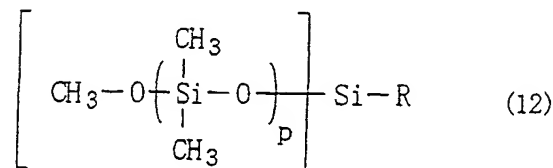
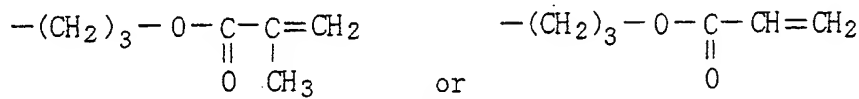
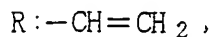
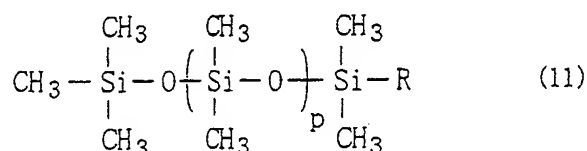
- 5 従って、カチオン形成性基を有する単量体（H）としては、例えば、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、（メタ）アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムメトサルフェートなどが挙げられる。このようなカチオン形成性基を有する単量体（H）は単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。
- 10

- アニオン形成性基を有する単量体（H）としては、例えば、カルボキシエチル（メタ）アクリレート、カルボキシプロピル（メタ）アクリレート、ビニルカルボン酸〔（メタ）アクリル酸、エタアクリル酸、クロトン酸、ソルビン酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸など〕、ビニルスルホン酸〔ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、ビニルトルエンスルホン酸、ステレンスルホン酸など〕、（メタ）アクリルスルホン酸〔（メタ）アクリル酸スルホエチル、（メタ）アクリル酸スルホプロピルなど〕、（メタ）アクリルアミドスルホン酸〔2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸など〕などが挙げられる。このようなアニオン形成性基を有する単量体（H）は単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。
- 15
- 20

- 25 本発明においては、樹脂の共重合用成分の1つとしてポリジメチルシロキサン構造を有する重合性不飽和単量体（I）を用いる。ポリジメチ

ルシロキサン構造を有する重合性不飽和単量体 (I) を用いることにより、得られる組成物の耐候性、耐汚染性を向上させることが可能となる。

このような重合性不飽和単量体 (I) としては、例えば、下記一般式 (11) 又は (12) で表わされるビニル末端又は (メタ) アクリロキシ末端のポリジメチルシロキサンが挙げられる。



(式 (11)、式 (12) において、p は 1 ~ 15 の整数を示す)

これらのうち、p が 2 ~ 6 のものが好ましい。また、ポリジメチルシロキサン構造を有する単量体 (I) は単独で又は 2 種以上組み合わせて用いることができる。

本発明においては、前記加水分解性シリル基を有する重合性不飽和単量体（G）、イオン形成性基を有する重合性不飽和単量体（H）、ポリジメチルシロキサン構造を有する重合性不飽和単量体（I）の他に、その他の重合性不飽和単量体（J）を共重合させる。この重合性不飽和単量体（J）の種類は、既知の種々の重合性不飽和単量体のうちから、樹脂組成物が適用される用途に応じて適宜選択される。

このような重合性不飽和単量体（J）としては、例えば、（メタ）アクリル系単量体、芳香族ビニル類、ビニルエステル類、ハロゲン含有ビニル類、ビニルエーテル類（例えば、ビニルエチルエーテルなど）、ビニルケトン類（例えば、メチルビニルケトンなど）、ビニル異節環化合物（例えば、N-ビニルピロリドン、N-ビニルイミダゾールなどのN-ビニル化合物、ビニルピリジンなど）、オレフィン系単量体（例えば、エチレン、プロピレンなど）、アリル化合物（例えば、酢酸アリルなどのアリルエステルなど）などが挙げられる。この重合性不飽和単量体（J）は、単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

重合性不飽和単量体（J）の（メタ）アクリル系単量体には、例えば、（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド類、（メタ）アクリロニトリルなどが含まれる。

（メタ）アクリレートには、例えば、アルキル（メタ）アクリレート、[例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレートなどのC₁₋₁₈アルキル（メタ）アクリレートなど]、シクロアルキル（メタ）アクリレート[例えば、シク

ロヘキシル (メタ) アクリレートなど]、アリール (メタ) アクリレート [例えば、フェニル (メタ) アクリレートなど]、アラルキル (メタ) アクリレート [例えば、ベンジル (メタ) アクリレートなど]、ヒドロキシアールキル (メタ) アクリレート [例えば、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレートなどのヒドロキシ-C₂₋₄アルキル (メタ) アクリレートなど]、グリシジル (メタ) アクリレート、ジアルキルアミノ-アルキル (メタ) アクリレート [例えば、2-(ジメチルアミノ)エチル (メタ) アクリレート、2-(ジエチルアミノ)エチル (メタ) アクリレートなどのジC₁₋₄アルキルアミノ-C₂₋₄アルキル (メタ) アクリレートなど] などが含まれる。

(メタ) アクリルアミド類には、例えば、(メタ) アクリルアミド、ヒドロキシアールキル (メタ) アクリルアミド [例えば、N-メチロール (メタ) アクリルアミドなどのN-ヒドロキシ-C₁₋₄アルキル (メタ) アクリルアミドなど]、アルコキシアールキル (メタ) アクリルアミド [例えば、N-メトキシメチル (メタ) アクリルアミドなどのN-C₁₋₄アルコキシ-C₁₋₄アルキル (メタ) アクリルアミドなど]、ジアセトン (メタ) アクリルアミドなどが含まれる。

好ましい (メタ) アクリル系単量体としては、例えば、(メタ) アクリレート [例えば、C₁₋₁₈アルキル (メタ) アクリレート、ヒドロキシ-C₂₋₄アルキル (メタ) アクリレート、グリシジル (メタ) アクリレート、ジC₁₋₄アルキルアミノ-C₂₋₄アルキル (メタ) アクリレート] など、(メタ) アクリルアミド類などが挙げられる。

さらに好ましい (メタ) アクリル系単量体としては、C₂₋₁₀アルキル アクリレート、C₁₋₆アルキルメタクリレート、ヒドロキシ-C₂₋₃アルキル (メタ) アクリレート、グリシジル (メタ) アクリレート、ジC₁₋

3アルキルアミノ-C₂₋₃アルキル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

芳香族ビニル類には、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンなどが含まれ、スチレンを用いる場合が多い。

- 5 ビニルエステル類には、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、
バーサチック酸ビニル(Ve o Va など)などが含まれる。ハロゲン含有
ビニル類には、例えば、塩化ビニル、塩化ビニリデンなどが含まれる
。

- 10 また、その他の重合性不飽和単量体(J)として、前記本発明の感熱
性粘着剤3において、シリル基を含む重合性不飽和単量体との共重合成
分として示した式(26)～(28)で表される単量体が挙げられる。式中
の符号の意義、置換基の例は前記と同様である。

式(26)で表される化合物としては、例えば、ビニルビス(ジメチル
アミノ)メチルシランなどが挙げられる。

- 15 式(27)で表される化合物としては、例えば、ビニルトリ(アセチル
オキシ)シラン、ビニルジ(アセチルオキシ)メチルシランなどが挙げ
られる。

式(28)で表される化合物としては、例えば、ビニルトリフェノキシ
シランなどが挙げられる。

- 20 このような重合性不飽和単量体(J)として、通常、ハードモノマー
[例えば、(メタ)アクリル酸メチル、スチレンなどのガラス転移温度
80～120℃(特に90～105℃)程度の単独重合体を形成する単
量体成分]と、ソフトモノマー[例えば、アクリル酸C₂₋₁₀アルキルエ
ステルなどのガラス転移温度-85℃～10℃(特に-85℃～-20
25 ℃)程度の単独重合体を形成する単量体成分]と組み合わせて用いる場
合が多い。

このように重合性不飽和単量体（J）として、通常、ハードモノマー及びソフトモノマーを用いる場合、その配合比は特には限定されないが、例えば、ハードモノマー10～90重量%（例えば、15～85重量%、好ましくは20～80重量%、さらに好ましくは25～75重量%、特に30～70重量%）、ソフトモノマー10～90重量%、（例えば、15～85重量%、好ましくは20～80重量%、さらに好ましくは25～75重量%、特に30～70重量%）とすることができる。

本発明において、上記各共重合成分は、加水分解性シリル基含有重合性不飽和単量体（G）0.5～50重量%、イオン形成性基含有重合性不飽和単量体（H）1～20重量%、ポリジメチルシロキサン構造の重合性不飽和単量体（I）1～40重量%、その他の重合性不飽和単量体（J） $\{100 - ((G) + (H) + (I) \text{の総和})\}$ 重量%の割合で用いて溶液重合する。

加水分解性シリル基含有重合性不飽和単量体（G）は、全重合性不飽和単量体のうち、0.5～50重量%用いるが、特に0.5～20重量%が好ましい。単量体（G）の割合が0.5重量%未満であると、硬化塗膜の耐水性、耐溶剤性及び密着性が劣化してしまうという問題が生ずる場合がある。一方、50重量%を超えると、水系樹脂組成物の重合安定性及び保存安定性が低下してしまうという問題が生ずる場合がある。

イオン形成性基含有重合性不飽和単量体（H）は、全重合性不飽和単量体のうち、1～20重量%用いるが、2～10重量%が好ましい。単量体（H）の割合が1重量%未満であると、エマルジョン化する時に凝集物が生じ、一方、20重量%を超えると、形成塗膜の耐水性が悪化する。

ポリジメチルシロキサン構造の重合性不飽和単量体（I）は、全重合性不飽和単量体のうち、1～40重量%用いるが、2～30重量%が好

ましい。単量体 (I) の割合が 1 重量%未満であると、ポリジメチルシロキサン変性の効果が得られず、形成塗膜の耐水性、耐汚染性が悪化し、一方、40 重量%を超えると、エマルション化する時に凝集物が生じ、安定なエマルションが得られない。

- 5 その他の重合性不飽和単量体 (J) は、上記単量体 (G)、(H)、(I) の残部を占める。

本発明においては、上記各共重合成分を溶液重合し、得られた樹脂溶液に水を添加することによりエマルション化して水系樹脂組成物を得ることが特徴である。

- 10 すなわち、上記各共重合成分を混合し、適当な有機溶剤の存在下、共重合させ、この重合体を、アルカリ（例えば、トリエチルアミンなどのアルキルアミン、モルホリンなどの環状アミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン、ピリジン、アンモニアなど）や酸〔例えば、無機酸（例えば、塩酸、硫酸など）、有機酸（例えば、酢酸、プロピ
15 オン酸などのカルボン酸、スルホン酸など）など〕を用いて溶解又は分散させる。なお、重合操作は、バッチ式、連続式の何れであってもよい。

- 溶液重合で用いる有機溶剤としては、例えば、アルコール（例えば、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノールなど）、芳香族炭化水素（例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンなど）、脂肪族炭化水素（
20 例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなど）、脂環式炭化水素（例えば、シクロヘキサンなど）、エステル（例えば、酢酸エチル、酢酸n-ブチルなど）、ケトン（例えば、アセトン、メチルエチルケトンなど）、エーテル（例えば、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフ
25 ランなど）などを用いることができる。これら有機溶剤は、単独で又は2種以上組み合わせて使用してもよい。有機溶剤としては、通常、イソ

プロパノールなどのアルコール、トルエンなどの芳香族炭化水素、メチルエチルケトンなどのケトンなどが使用される。

有機溶剤の使用量は、特に制限されず、例えば、重合性不飽和単量体の総量に対する有機溶剤量が重量比で（0.1 / 1 ~ 5 / 1）、好ましくは（0.5 / 1 ~ 2 / 1）程度の範囲から選択できる。

溶液重合では、電子線または紫外線の照射加熱により重合を開始してもよいが、重合開始剤を用いて重合を開始する場合が多い。

重合開始剤としては、例えば、アゾ化合物〔例えば、アゾビスイソブチロニトリル、2, 2-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）
10、アゾビスシアノ吉草酸、2, 2-アゾビス（2-アミジノプロパン）
ハイドロクロライド、2, 2-アゾビス（2-アミジノプロパン）アセテートなど〕、無機過酸化物（例えば、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩、過酸化水素）、有機過酸化物〔例えば、過酸化ベンゾイル、ジ-tert-ブチルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジ（2-エトキシエチル）パーオキシジカーボネート〕及びレドックス触媒〔例えば、亜硫酸塩もしくは重亜硫酸塩（例えば、アルカリ金属塩、アンモニウム塩など）、L-アスコルビン酸、エリソルビン酸などの還元剤と、過硫酸塩（例えば、アルカリ金属塩、アンモニウム塩など）、過酸化物などの酸化剤との組合わせからなる触媒系〕などが例示できる。重合開始剤は単独で又は2種以上組合わせて使用できる。

重合開始剤の使用量は、例えば、重合性不飽和単量体の総重量に対して0.001~20重量%、好ましくは0.01~10重量%（例えば、0.1~10重量%）程度の範囲から選択できる。

25 溶液重合における反応温度は、例えば、50~150℃、好ましくは70~130℃程度である。また、反応時間は、例えば、1~10時間

、好ましくは2～7時間程度である。なお、重合の終点は、赤外吸収スペクトルにおける二重結合の吸収 (1648 cm^{-1}) の消滅、またはガスクロマトグラフィーを用いて、未反応の単量体の減少などにより確認することができる。

- 5 なお、重合体にアミノ基、イミド基やカチオン形成性基などのカチオン性基が含まれている場合、酸を用いると親水性が向上し、重合体を容易に溶解又は乳化することができる。このような酸としては、例えば、無機酸（例えば、塩酸、リン酸、硫酸、硝酸など）、有機酸〔例えば、蟻酸、酢酸、プロピオン酸などの飽和脂肪族モノカルボン酸；シュウ酸、
10 、アジピン酸などの飽和脂肪族ポリカルボン酸；（メタ）アクリル酸などの不飽和脂肪族モノカルボン酸；マレイン酸、イタコン酸などの不飽和脂肪族ポリカルボン酸；乳酸、クエン酸などの脂肪族オキシカルボン酸など〕などが例示できる。

- 15 重合体がカルボキシル基などの酸性基を有する場合、塩基を用いると重合体を容易に溶解又は乳化することができる。このような塩基には、例えば、有機塩基（例えば、トリエチルアミンなどのアルキルアミン、モルホリンなどの環状アミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン、ピリジンなど）、無機塩基（例えば、アンモニア、アルカリ金属水酸化物など）などが含まれる。

- 20 酸の使用量は、例えば、酸性基の合計モルに対して塩基／酸性基＝0.3／1～1.5／1（モル比）程度の範囲から選択できる。

- 25 溶液重合により得られた重合体の乳化は、有機溶剤の存在下又は非存在下で行うことができる。有機溶剤の存在下、重合体を溶解又は乳化分散する場合、有機溶剤としては、水溶性の有機溶剤（例えば、イソプロパノールなどのアルコールなど）を用いる場合が多い。有機溶剤の存在下、重合体を乳化した場合、乳化後、有機溶剤を蒸発などにより除去し

てもよく、エマルジョンは有機溶剤を含有してもよい。なお、重合体を乳化する前に有機溶剤を除去する場合、低沸点の有機溶剤（例えば、メチルエチルケトンなどのケトン）を用いる場合が多い。

5 溶液重合により得られた重合体を、有機溶剤の存在下、乳化する場合、重合体を含む有機溶液に添加剤（例えば、乳化剤、pH調整剤、酸など）を添加した後、水を添加して乳化できる。この場合、水は、滴下などにより徐々に添加するのが好ましい。乳化するときの温度は、低温の方が好ましく、例えば、70℃以下（例えば、5～70℃）、好ましくは50℃以下（例えば、10～50℃）程度の範囲から選択できる。

10 水を添加して乳化した後の有機溶剤の除去は、例えば、80℃以下（例えば、5～80℃程度）の温度で、常圧又は減圧下（例えば、0.0001～1気圧程度）で行う場合が多い。

なお、溶液重合では、重合体の分子量を調整するために、連鎖移動剤、例えば、カテコールなどのアルコール類、チオール類、メルカプタン
15 類（例えば、n-ラウリルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシランなど）などを用いてもよい。

このようにして得られる水性エマルジョンにおける重合体粒子の平均
20 粒子径は、分散安定性、密着性などを損なわない範囲、例えば、0.01～2μm、好ましくは0.1～1μm、より好ましくは0.01～0.5μm、さらにより好ましくは0.01～0.3μm程度の範囲から選択できる。

本発明の水系樹脂組成物は、水溶液又は水性エマルジョン（水性重合
25 体エマルジョン）であってもよい。このような水系樹脂組成物は、加水分解性アルコキシシリル基を含有するアクリルシリコンオリゴマーの

架橋生成物のような特殊な架橋樹脂を用いることなく構成された水系の樹脂組成物であるため、取り扱い性に優れる。また、この水系樹脂組成物を用いることにより、大気汚染、中毒、火災等のおそれが少なく、しかも作業性のよいコーティング剤を得ることができる。

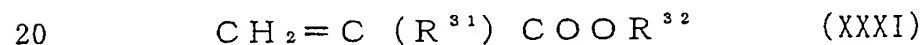
- 5 また、本発明の水性樹脂組成物には、必要に応じて、例えば、フッ素樹脂、シリコン樹脂、有機スルホン酸塩化合物、有機リン酸塩化合物、有機カルボン酸塩化合物などの滑性物質、酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤などの安定剤、ラジカル捕捉剤、消光剤、帯電防止剤、可塑剤、増粘剤、消泡剤などの各種公知の添加剤を添加してもよい。このよう
- 10 にして、水系樹脂組成物を用いた水系コーティング剤が調製される。

- 本発明の水系樹脂組成物は、上述のように構成されているので、耐水性、耐溶剤性及び基材への密着性に優れると共に、耐候性及び耐汚染性にも優れている。従って、この水系樹脂組成物を用いた水系コーティング剤は、各種材料のアンダーコート、オーバーコート、クリアーコート
- 15 、ライニング等に好適である。

[塗料組成物]

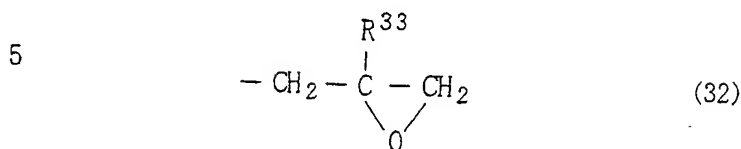
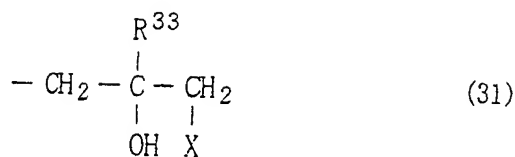
 本発明の塗料組成物において、コア/シェル型水性エマルションのコア成分を構成する共重合体について説明する。

 重合性不飽和単量体 (K) は、次の一般式 (XXXI) で表される。



 (式中、 R^{31} は水素原子又はメチル基を示し、 R^{32} はエポキシ基又はエポキシ基等価体を有する置換アルキル基を示す)

- R^{32} が表すエポキシ基又はエポキシ基等価体含有アルキル基としては、特に限定されないが、例えば、下記式 (31)、(32) 及び (33) で表さ
- 25 れる基が挙げられる。



10

この式において、 R^{33} は水素原子又はメチル基を示し、 X はフッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子を示す。

重合性不飽和単量体 (K) として、より具体的に、グリシジルメタクリレート、グリシジルエタクリレート、 β -メチルグリシジルメタクリレート、
 15 レート、(3, 4-エポキシシクロヘキシル)メチルメタクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等が入手容易なものとして挙げられる。

重合性不飽和単量体 (K) のエポキシ基やエポキシ基等価体は、シエル成分の共重合体中のカルボキシル基と反応して架橋構造を形成し得る。
 20 。

多価エポキシ化合物 (L) は、分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有する化合物であり、例えば、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジ β -メチルグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジ β -メチルグリシジル
 25 エーテル、ブロム化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、テトラヒドロキシフェニルメタンテトラグリシジルエーテル、レゾルシノールジ

グリシジルエーテル、ノボラックジグリシジルエーテル、ポリアルキレ
ングリコールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエー
テル、ペンタエリスリトールグリシジルエーテル等のグリシジルエーテル
類；フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジ
ルエステル、ダイマー酸ジグリシジルエステル等のジグリシジルエステ
5 ル類；テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルイ
ソシアヌレート等の多価グリシジルアミン類；エポキシ化ポリブタジエ
ン、エポキシ化大豆油等の脂肪族エポキシ樹脂等が挙げられる。

これらのうち、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノ
ールAジβ-メチルグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジ
10 ルエーテル、ビスフェノールFジβ-メチルグリシジルエーテル等が、
入手容易であり好ましい。

多価エポキシ化合物（L）の共重合体生成後の残存エポキシ基は、シ
ェル成分の共重合体中のカルボキシル基と反応して架橋構造を形成し得
15 る。

前記重合性不飽和単量体（K）及び／又は多価エポキシ化合物（L）
と共重合可能なその他の重合性不飽和単量体（M）は、（メタ）アクリ
ル酸エステル、スチレン又はスチレン誘導体、（メタ）アクリロニトリ
ル、アミド結合含有ビニルモノマー、ヒドロキシル基含有ビニルモノマ
ー及びシリル基含有ビニルモノマーからなる群から選ばれる少なくとも
20 1種のモノマーを含むことが好ましい。

このような（メタ）アクリル酸エステルとしては、アルキル基の炭素
数が1～12、好ましくは1～8の（メタ）アクリル酸アルキルエステ
ルが挙げられる。より具体的には、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ
25 ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル
酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸t

ーブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル等が挙げられる。これらのうち、(メタ)アクリル酸メチル、(メ
5 タ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル等が入手容易である点、他のビニル系モノマーとの共重合性が良好である点から好ましい。また、これらのうちの1種を用いても良いし、2種以上を併用してもよい。

スチレン又はスチレン誘導体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、
10 p-tert-ブチルスチレン、ビニルトルエン、モノクロルスチレン等が挙げられる。これらのうち、スチレン、 α -メチルスチレン等が入手容易である点、他のビニル系モノマーとの共重合性が良好である点から好ましい。

アミド結合含有ビニルモノマーとしては、例えば、アクリルアミド、
15 メタクリルアミド、 α -エチルアクリルアミド；N，N-ジメチルアクリルアミド、N，N-ジメチルメタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドなどのN-置換(メタ)アクリルアミド；メチレンビスアクリルアミド、メチレンビスメタクリルアミドな
20 どのN-置換(メタ)アクリルアミド2量体；N-ビニルピロリドン等が挙げられる。これらのうち、アクリルアミド、メタクリルアミド、N，N-ジメチルアクリルアミド、N，N-ジメチルメタクリルアミド等が入手容易である点、これらアミド結合含有ビニルモノマー以外のビニル系モノマーとの共重合性が良好である点から好ましい。

25 ヒドロキシル基含有ビニルモノマーとしては、例えば、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート

等が挙げられる。

シリル基含有ビニルモノマーとしては、例えば、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジ- β -メトキシエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス- β -メトキシエトキシシラン、 γ -（メタ）
5 アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン等が挙げられる。これらのうち、 γ -（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロキシプロピルトリエトキシシラン等が入手容易である点、アルコキシシラン基の
10 安定性の点から好ましい。

さらに、重合性不飽和単量体（M）として、必要に応じて上記の他に、塩化ビニル、酢酸ビニル、ブタジエンなどを、本発明の目的を損なわない範囲の量で用いることもできる。

本発明において、コア成分を構成する共重合体は、前記重合性不飽和
15 単量体（K）及び／又は前記多価エポキシ化合物（L）5～50重量%と、前記重合性不飽和単量体（M）95～50重量%とからなる。単量体（K）及び／又は多価エポキシ化合物（L）が5重量%未満であると、この共重合体中におけるエポキシ基の数が少なく、塗膜の焼付け時のシェル成分の共重合体中のカルボキシル基との架橋構造が少なく、密着性が発現しにくい。一方、（K）及び／又は（L）が50重量%を超えると、コア／シェル型エマルジョンの合成時の乳化安定性及びエマルジョン保存時の保存安定性が悪化する。シェル成分の共重合体中のカルボキシル基の数をも考慮して、（K）及び／又は（L）は5～20重量%であることが好ましい。

25 次に、シェル成分を構成する共重合体について説明する。

カルボキシル基を有する重合性不飽和単量体（N）、例えば、（メタ

）アクリル酸、マレイン酸、マレイン酸の半エステル化物、フマル酸、フマル酸の半エステル化物、イタコン酸、イタコン酸の半エステル化物、クロトン酸、ケイ皮酸等の α 、 β -不飽和カルボン酸；さらには、カルボキシエチル（メタ）アクリレートやカルボキシプロピル（メタ）アクリレートなどのカルボキシアルキル（メタ）アクリレート；フタル酸モノヒドロキシエチルアクリレートやコハク酸モノヒドロキシエチルアクリレートなどのジカルボン酸とモノヒドロキシアルキルアクリレートとのエステル等が挙げられる。

これらのうち、アクリル酸、メタクリル酸等が入手容易である点、他のビニル系モノマーとの共重合性が良好である点から好ましい。

前記カルボキシル基含有単量体（N）と共重合可能なその他の重合性不飽和単量体（M）としては、前述した単量体（M）と同様のものを用いることができる。

本発明において、シェル成分を構成する共重合体は、前記カルボキシル基含有単量体（N）2～50重量%と、前記重合性不飽和単量体（M）98～50重量%とからなる。単量体（N）が2重量%未満であると、この共重合体中におけるカルボキシル基の数が少なく、コア／シェル型エマルションの合成時の乳化安定性及びエマルション保存時の保存安定性が悪化する。また、塗膜焼付け時のコア成分の共重合体中のエポキシ基との架橋構造が少なく、密着性が発現しにくい。また、水溶性珪酸塩と配合した場合にゲル化を起こしやすい。一方、単量体（N）が50重量%を超えると、塗膜の親水性が大きくなり、耐水性が悪化する。コア成分の共重合体中のエポキシ基の数をも考慮して、単量体（N）は5～30重量%であることが好ましい。

本発明で用いるコア／シェル型水性エマルション（O）は、例えば次のようにして合成することができる。



例えば、シェル成分を構成すべき共重合体を重合した後、このシェル成分を高分子分散剤として使用して、コア成分を構成すべき共重合体の各モノマーを水中に乳化分散させ、ラジカル重合開始剤により乳化重合することにより合成される。

- 5 より詳しくは、シェル成分を構成すべき共重合体の各モノマー、すなわち少なくとも1種の(N) 2～50重量%と少なくとも1種の(M) 98～50重量%とを、例えばイソプロピルアルコール等の適当な有機溶媒中で、ラジカル重合開始剤存在下、40～90℃程度で攪拌し、重合する。重合後、例えばアンモニア水等を加えモノマー(N)由来のカルボキシル基を中和しつつ、常圧又は減圧下で加熱し有機溶剤を除去し、
10 シェル成分の水性共重合体を得る。

- 次に、得られた共重合体を高分子分散剤として使用して、コア成分を構成すべき共重合体の各モノマー、すなわち少なくとも1種の(K)及び／又は少なくとも1種の(L) 5～50重量%と少なくとも1種の(M) 95～50重量%とを水中に乳化分散させ、ラジカル重合開始剤存在下、40～90℃程度で攪拌し、乳化重合する。
15

- ラジカル重合開始剤としては、通常のものを用いることができ、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイル、過硫酸アンモニウム等を用いることができる。ラジカル重合開始剤の使用量も、適宜選択すればよい。
20

このような反応によって、シェル成分のカルボキシル基とコア成分のエポキシ基との架橋が起こり、コア／シェル型構造が形成される。

- また、コア／シェル型水性エマルジョン(O)の合成においては、コア／シェル重量比が、コア：シェル＝9：1～1：9の範囲であることが好ましい。コア成分がこの範囲よりも多くなると、乳化安定性を保つことが難しくなる。一方、コア成分がこの範囲よりも少なくなると、乳
25

化安定性は十分であるが、カルボキシル基が相対的に多くなるため、耐水性、耐薬品性が低下しやすい。コア／シェル重量比が、コア：シェル＝8：2～2：8の範囲であることがより好ましい。

また、本発明において、前記コア／シェル型水性エマルション（O）
5 のコア成分を構成する共重合体のガラス転移温度 T_g が $-40^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ であり、シェル成分を構成する共重合体のガラス転移温度 T_g が $-40^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ であることが、塗膜の造膜性及び温冷繰り返し時の密着性の点から好ましい。

ここで用いるガラス転移温度 T_g は、下記トボルスキ（Tobolsky）の
10 計算式により算出される値である。この式による計算値は、実測値とほぼ一致する値である。

$$1/T_g = W_1/T_{g1} + W_2/T_{g2} + \dots + W_n/T_{gn}$$

（式中、 T_g は共重合体のガラス転移温度（K）、 T_{g1} 、 T_{g2} 、 \dots 、 T_{gn} はそれぞれ単量体 1、2、 \dots 、 n のホモポリマーのガラス
15 転移温度（K）、 W_1 、 W_2 、 \dots 、 W_n はそれぞれ単量体 1、2、 \dots 、 n の重量分率を示す）

また、コア／シェル型水性エマルション（O）の粒子径は、エマルション（O）と水溶性珪酸塩（P）の使用時までの混合安定性と、塗布後の皮膜状態の相溶性との兼ね合いから、 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ 程度が適切で
20 あり、 $0.03 \sim 0.8 \mu\text{m}$ が好ましい。

次に、一般式（XXXII）



（式中、M は周期律表第 I A 族に属するアルカリ金属を表し、 x は 2.0～7.5 の値を示す）

25 で表される水溶性珪酸塩（P）について説明する。

水溶性珪酸塩（P）におけるアルカリ金属 M としては、Li、Na、

Kが好ましい。また、水溶性珪酸塩（P）におけるxは2.0～7.5の値である。xが2.0未満であると、得られる塗料組成物の耐水性が劣り、一方、xが7.5を超えると、得られる塗料組成物の基材への密着性が劣る。好ましいxの値は2.0～4.5である。

- 5 また、本発明において、水溶性珪酸塩（P）は完全な水溶液形態であることが好ましい。コロイド状のものなどは、基材への浸透性や密着性が劣る。また、水溶性珪酸塩（P）の2種以上を併用することも可能である。

本発明の塗料組成物は、コア／シェル型水性エマルション（O）と水
10 溶性珪酸塩（P）とを、固形分重量比で、（O）：（P）＝10：1～
1：10の配合割合で含む。エマルション（O）の配合量がこの範囲よりも大きいと、上塗り塗料との密着性は良くなるが、無機質基材との密着性が悪くなる。一方、エマルション（O）の配合量がこの範囲よりも
15 小さいと、無機質基材との密着性は良くなるが、上塗り塗料との密着性が悪くなる。より適切な配合割合は、エマルション（O）のコア／シェル成分やその比によっても異なるが、（O）：（P）＝1：5～5：1
であり、より好ましい配合割合は、（O）：（P）＝1：5～1：1である。

本発明の塗料組成物は、コア／シェル型水性エマルション（O）と水
20 溶性珪酸塩（P）とを混合することによって得られる。この混合の際に、メチルセルソルブ、カルビトール、トリエチレングリコール、テキサノール等の造膜助剤を用いてもよい。また、塗料組成物には、必要に応じて、消泡剤、増粘剤、凍結安定剤、湿潤剤、顔料、水溶性樹脂、浸透助剤などの公知の添加剤を配合してもよい。

- 25 本発明の塗料組成物によれば、コア／シェル型水性エマルション（O）と水溶性珪酸塩（P）との相溶性が高いため、使用時までの保存安定

- 性に非常に優れる。また、両者の相溶性が良いために、基材への塗布時や皮膜形成状態の何れにおいても塗料組成物の均質状態を保つことができる。また、例えば、塗膜の焼き付け処理によって、コア成分共重合体中のエポキシ基とシェル成分共重合体中のカルボキシル基とが架橋構造を形成し、密着性が高められる。その結果、基材との密着性が非常に良好であり、且つ上塗り塗料との密着性も良好である。従って、本発明の塗料組成物は、多孔質板の表面処理剤として、又はプライマーとして特に有用である。

[実施例]

- 以下に実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお、固体可塑剤の平均粒子径は、レーザ回折式粒度分布測定装置（（株）堀場製作所製、LA-500）により測定し、メジアン径で記載した。また、特に断らない限り、「部」は重量部を示す。

15 調製例 A 1

（ビス（シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル）フタレート
の製造）

- 攪拌翼付 2 L ガラス製 3 口フラスコにシス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール 313 g (2.2 mol)、無水フタル酸 148 g (1.0 mol)、トルエン 1200 ml (溶媒) を仕込み、p-トルエンスルホン酸 14 g (0.073 mol) の触媒存在下、還流下で反応させた。反応進行に伴い水が生成するので、これを系外に留出させた。反応は窒素雰囲気下で行った。6 時間で所定量の生成水が留出したので反応を終了した。反応液を水抽出し、有機層を硫酸マグネシウムで脱水後、濃縮した。濃縮液にメタノールを 600 ml 添加し、晶析した。得られた結晶を濾過、洗浄、乾燥して、目的のビス（シス-3, 3, 5

ートリメチルシクロヘキシル) フタレート (融点 93℃) を 350 g 得た。収率は 84% であった。

(ビス (トランス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル) フタレートの製造)

- 5 攪拌翼付 2 L ガラス製 3 ロフラスコにトランス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール 313 g (2.2 mol)、無水フタル酸 148 g (1.0 mol)、トルエン 1200 ml (溶媒) を仕込み、p-トルエンスルホン酸 14 g (0.073 mol) の触媒存在下、還流下で反応させた。反応進行に伴い水が生成するので、系外に留出させた。
- 10 反応は窒素雰囲気下で行った。6 時間で所定量の生成水が留出したので反応を終了した。反応液を水抽出し、有機層を硫酸マグネシウムで脱水後、濃縮した。濃縮液にメタノールを 400 ml 添加し、晶析した。得られた結晶を濾過、洗浄、乾燥して、目的のビス (トランス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル) フタレート (融点 57℃) を 326 g
- 15 得た。収率は 79% であった。

- ビス (シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル) テレフタレート (融点 133℃)、ビス (トランス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル) テレフタレート (融点 103℃)、ビス (3, 5-ジメチル-1-アダマンチル) イソフタレート (融点 88℃)、ビス (1-アダマンチル) イソフタレート (融点 141℃)、ビス (3, 5-ジメチル-1-アダマンチル) テレフタレート (融点 176℃) などの他の多エステル化合物についても、上記方法に準じて製造した。
- 20

実施例 A 1

(固体可塑剤水分散液の調製)

- 25 固体可塑剤として、ビス (シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル) フタレート (融点 93℃) 100 重量部、分散剤としてアニオン

系界面活性剤（ポリカルボン酸アンモニウム塩）15重量部及び水80重量部を混合し、ボールミルを用いて平均粒子径 $2.2\mu\text{m}$ になるまで粉碎することにより、ビス（シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル）フタレートの水分散液を得た。

5 （感熱性粘着剤の調製）

上記で調製したビス（シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル）フタレートの水分散液中に、熱可塑性樹脂としてのアクリル系重合体（2-エチルヘキシルアクリレート-メチルメタクリレート-アクリル酸共重合体、ガラス転移温度 T_g : 28°C ）の水系エマルジョン、粘着付与剤としてのテルペン樹脂の水系分散液及び水を加えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度50重量%の感熱性粘着剤を得た。このときの配合比は、固体可塑剤〔ビス（シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル）フタレート〕100重量部に対して熱可塑性樹脂（アクリル系重合体）26重量部、粘着付与剤（テルペン樹脂）17重量部であった。

15 （感熱性粘着シート及び接着強度測定用試験片の作製）

上記で調製した感熱性粘着剤を秤量 $84.9\text{g}/\text{m}^2$ の片アート紙の原紙面（裏面）及び厚さ $25\mu\text{m}$ のコロナ放電処理したポリエチレンテレフタレートフィルム（以下、単に「PETフィルム」ともいう。）に、バーコーターを用いて乾燥後の塗工量が $12\text{g}/\text{m}^2$ となるように塗工し、 70°C で2分間乾燥させて感熱性粘着シートを得た。PETフィルムに塗工して得られた感熱性粘着シートを幅 25mm 、長さ 125mm に切断し、 120°C で30秒間加熱して粘着性を発現させた後、ガラス板（岩城硝子（株）製、Micro Slide Glass 白緑磨）上に置き、ゴムロールで 2kg の荷重をかけて1往復することにより貼り付け、接着強度測定用試験片を作製した。

実施例 A 2

(感熱性粘着剤の調製)

実施例 A 1 で調製したビス (シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル) フタレートの水分散液中に、熱可塑性樹脂としてスチレン-ブタジエン-アクリル酸共重合体 (ガラス転移温度 T_g : 20°C) の水系エマルジョン、粘着付与剤としての水素添加テルペン樹脂の水系分散液及び水を加えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度 54 重量%の感熱性粘着剤を得た。このときの配合比は、固体可塑剤 [ビス (シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル) フタレート] 100 重量部に対して熱可塑性樹脂 (スチレン-ブタジエン-アクリル酸共重合体) 40 重量部、粘着付与剤 (テルペン樹脂) 26 重量部であった。

(感熱性粘着シート及び接着強度測定用試験片の作製)

上記で調製した感熱性粘着剤を秤量 84.9 g/m^2 の片アート紙の原紙面 (裏面) 及び厚さ $25\text{ }\mu\text{m}$ のコロナ放電処理した PET フィルムに、バーコーターを用いて乾燥後の塗工量が 12 g/m^2 となるように塗工し、 70°C で 2 分間乾燥させて感熱性粘着シートを得た。PET フィルムに塗工して得られた感熱性粘着シートを幅 25 mm 、長さ 125 mm に切断し、 120°C で 30 秒間加熱して粘着性を発現させた後、ガラス板 (岩城硝子 (株) 製、Micro Slide Glass 白緑磨) 上に置き、ゴムロールで 2 kg の荷重をかけて 1 往復することにより貼り付け、接着強度測定用試験片を作製した。

実施例 A 3

(固体可塑剤水分散液の調製)

固体可塑剤として、ビス (シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル) テレフタレート (融点 133°C) 100 重量部、分散剤としてアニオン系界面活性剤 (ポリカルボン酸アンモニウム塩) 15 重量部及び水 80 重量部を混合し、ボールミルを用いて平均粒子径 $2.6\text{ }\mu\text{m}$ にな

るまで粉碎することにより、ビス（シス－3，3，5－トリメチルシクロヘキシル）テレフタレートの水分散液を得た。

（感熱性粘着剤の調製）

上記で調製したビス（シス－3，3，5－トリメチルシクロヘキシル）テレフタレートの水分散液中に、熱可塑性樹脂としてのアクリル系重合体（2－エチルヘキシルアクリレート－ステレン－アクリル酸共重合体、ガラス転移温度 T_g : 30℃）の水系エマルジョン、粘着付与剤としてのロジンエステルの水系分散液及び水を加えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度 52 重量%の感熱性粘着剤を得た。このときの配合比は、固体可塑剤〔ビス（シス－3，3，5－トリメチルシクロヘキシル）テレフタレート〕100 重量部に対して熱可塑性樹脂（アクリル系重合体）17 重量部、粘着付与剤（ロジンエステル）26 重量部であった。

（感熱性粘着シート及び接着強度測定用試験片の作製）

上記で調製した感熱性粘着剤を秤量 84.9 g/m²の片アート紙の原紙面（裏面）及び厚さ 25 μm の PET フィルムに、バーコーターを用いて乾燥後の塗工量が 12 g/m²となるように塗工し、70℃で2分間乾燥させて感熱性粘着シートを得た。PET フィルムに塗工して得られた感熱性粘着シートを幅 25 mm、長さ 125 mm に切断し、170℃で30秒間加熱して粘着性を発現させた後、ガラス板（岩城硝子（株）製、Micro Slide Glass 白緑磨）上に置き、ゴムロールで2kgの荷重をかけて1往復することにより貼り付け、接着強度測定用試験片を作製した。

実施例 A 4

（固体可塑剤水分散液の調製）

固体可塑剤として、ジメンチルフタレート（融点 134℃）100 重量部、分散剤としてアニオン系界面活性剤（ポリカルボン酸アンモニウ

ム塩) 15重量部及び水80重量部を混合し、ボールミルを用いて平均粒子径 $2.5\mu\text{m}$ になるまで粉碎することにより、ジメンチルフタレートの水分散液を得た。

(感熱性粘着剤の調製)

- 5 上記で調製したジメンチルフタレートの水分散液中に、熱可塑性樹脂としてのアクリル系重合体(2-エチルヘキシルアクリレート-スチレン-アクリル酸共重合体、ガラス転移温度 T_g : 30°C)の水系エマルジョン、粘着付与剤としてのロジンエステルの水系分散液及び水を加えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度53重量%の感熱性粘着剤を得た。
- 10 。このときの配合比は、固体可塑剤(ジメンチルフタレート)100重量部に対して熱可塑性樹脂(アクリル系重合体)17重量部、粘着付与剤(ロジンエステル)26重量部であった。

(感熱性粘着シート及び接着強度測定用試験片の作製)

- 上記で調製した感熱性粘着剤を秤量 $84.9\text{g}/\text{m}^2$ の片アート紙の
- 15 原紙面(裏面)及び厚さ $25\mu\text{m}$ のPETフィルムに、バーコーターを用いて乾燥後の塗工量が $12\text{g}/\text{m}^2$ となるように塗工し、 70°C で2分間乾燥させて感熱性粘着シートを得た。PETフィルムに塗工して得られた感熱性粘着シートを幅25mm、長さ125mmに切断し、 170°C で30秒間加熱して粘着性を発現させた後、ガラス板(岩城硝子(株)
- 20 製、Micro Slide Glass 白緑磨)上に置き、ゴムロールで2kgの荷重をかけて1往復することにより貼り付け、接着強度測定用試験片を作製した。

実施例A5

(固体可塑剤水分散液の調製)

- 25 固体可塑剤として、ジボルニルフタレート(融点 136°C)100重量部、分散剤としてアニオン系界面活性剤(ポリカルボン酸アンモニウ

ム塩) 15重量部及び水80重量部を混合し、ボールミルを用いて平均粒子径 $2.8\mu\text{m}$ になるまで粉砕することにより、ジボルニルフタレートの水分散液を得た。

(感熱性粘着剤の調製)

- 5 上記で調製したジボルニルフタレートの水分散液中に、熱可塑性樹脂としてのアクリル系重合体(2-エチルヘキシルアクリレート-スチレン-アクリル酸共重合体、ガラス転移温度 T_g : 30°C)の水系エマルジョンおよび酢酸ビニル系共重合体(酢酸ビニル-エチレン共重合体、ガラス転移温度 T_g : 7°C)、粘着付与剤としてのテルペンフェノール
- 10 樹脂の水系分散液及び水を加えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度50重量%の感熱性粘着剤を得た。このときの配合比は、固体可塑剤(ジボルニルフタレート)100重量部に対して熱可塑性樹脂(アクリル系重合体)14.4重量部、熱可塑性樹脂(酢酸ビニル系共重合体)3.6重量部、粘着付与剤(テルペンフェノール樹脂)26重量部であった
- 15 。

(感熱性粘着シート及び接着強度測定用試験片の作製)

- 上記で調製した感熱性粘着剤を秤量 $84.9\text{g}/\text{m}^2$ の片アート紙の原紙面(裏面)及び厚さ $25\mu\text{m}$ のPETフィルムに、バーコーターを用いて乾燥後の塗工量が $12\text{g}/\text{m}^2$ となるように塗工し、 70°C で2分
- 20 間乾燥させて感熱性粘着シートを得た。PETフィルムに塗工して得られた感熱性粘着シートを幅 25mm 、長さ 125mm に切断し、 170°C で30秒間加熱して粘着性を発現させた後、ガラス板(岩城硝子(株)製、Micro Slide Glass 白緑磨)上に置き、ゴムロールで 2kg の荷重をかけて1往復することにより貼り付け、接着強度測定用試験片を作製
- 25 した。

実施例 A 6

(固体可塑剤水分散液の調製)

固体可塑剤として、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)フタレート(融点116℃)100重量部、分散剤としてアニオン系界面活性剤(ポリカルボン酸アンモニウム塩)15重量部及び水80重量部を混合し、ボールミルを用いて平均粒子径2.6 μm になるまで粉碎することにより、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)フタレートの水分散液を得た。

(感熱性粘着剤の調製)

上記で調製したビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)フタレートの水分散液中に、熱可塑性樹脂としてのアクリル系重合体(2-エチルヘキシルアクリレート-スチレン-アクリル酸共重合体、ガラス転移温度 T_g :30℃)の水系エマルジョン、粘着付与剤としてのテルペン樹脂の水系分散液及び水を加えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度50重量%の感熱性粘着剤を得た。このときの配合比は、固体可塑剤[ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)フタレート]100重量部に対して熱可塑性樹脂(アクリル系重合体)17重量部、粘着付与剤(テルペン樹脂)26重量部であった。

(感熱性粘着シート及び接着強度測定用試験片の作製)

上記で調製した感熱性粘着剤を秤量84.9 g/m^2 の片アート紙の原紙面(裏面)及び厚さ25 μm のPETフィルムに、バーコーターを用いて乾燥後の塗工量が12 g/m^2 となるように塗工し、70℃で2分間乾燥させて感熱性粘着シートを得た。PETフィルムに塗工して得られた感熱性粘着シートを幅25 mm、長さ125 mmに切断し、140℃で30秒間加熱して粘着性を発現させた後、ガラス板(岩城硝子(株)製、Micro Slide Glass 白緑磨)上に置き、ゴムロールで2 kgの荷重をかけて1往復することにより貼り付け、接着強度測定用試験片を作製

した。

実施例 A 7

(固体可塑剤水分散液の調製)

5 固体可塑剤として、ビス(トランス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル)テレフタレート(融点103℃)100重量部、分散剤としてアニオン系界面活性剤(ポリカルボン酸アンモニウム塩)15重量部及び水80重量部を混合し、ボールミルを用いて平均粒子径2.5μmになるまで粉砕することにより、ビス(トランス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル)テレフタレートの水分散液を得た。

10 (感熱性粘着剤の調製)

上記で調製したビス(トランス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル)テレフタレートの水分散液中に、熱可塑性樹脂としてスチレン-ブタジエン-アクリル酸共重合体(ガラス転移温度 T_g :20℃)の水
15 系エマルジョン、粘着付与剤としての水素添加テルペン樹脂の水系分散液及び水を加えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度52重量%の感熱性粘着剤を得た。このときの配合比は、固体可塑剤[ビス(トランス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル)テレフタレート]100重量部に対して熱可塑性樹脂(スチレン-ブタジエン-アクリル酸共重合体)40重量部、粘着付与剤(水素添加テルペン樹脂)26重量部であつ
20 た。

(感熱性粘着シート及び接着強度測定用試験片の作製)

上記で調製した感熱性粘着剤を秤量84.9g/m²の片アート紙の
原紙面(裏面)及び厚さ25μmのPETフィルムに、バーコーターを用
いて乾燥後の塗工量が12g/m²となるように塗工し、70℃で2分
25 間乾燥させて感熱性粘着シートを得た。PETフィルムに塗工して得られ
た感熱性粘着シートを幅25mm、長さ125mmに切断し、140℃

で30秒間加熱して粘着性を発現させた後、ガラス板（岩城硝子（株）製、Micro Slide Glass 白緑磨）上に置き、ゴムロールで2kgの荷重をかけて1往復することにより貼り付け、接着強度測定用試験片を作製した。

5 実施例 A 8

（固体可塑剤水分散液の調製）

固体可塑剤として、ビス（3，5－ジメチルー1－アダマンチル）イソフタレート（融点88℃）100重量部、分散剤としてアニオン系界面活性剤（ポリカルボン酸アンモニウム塩）15重量部及び水80重量部を混合し、ボールミルを用いて平均粒子径2.8 μ mになるまで粉砕することにより、ビス（3，5－ジメチルー1－アダマンチル）イソフタレートの水分散液を得た。

（感熱性粘着剤の調製）

上記で調製したビス（3，5－ジメチルー1－アダマンチル）イソフタレートの水分散液中に、熱可塑性樹脂としてのアクリル系重合体（2－エチルヘキシルアクリレート－メチルメタクリレート－スチレン－アクリル酸共重合体、ガラス転移温度 T_g ：28℃）の水系エマルジョン、粘着付与剤としてのテルペンフェノール樹脂の水系分散液及び水を加えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度53重量%の感熱性粘着剤を得た。このときの配合比は、固体可塑剤〔ビス（3，5－ジメチルー1－アダマンチル）イソフタレート〕100重量部に対して熱可塑性樹脂（アクリル系重合体）27重量部、粘着付与剤（テルペンフェノール樹脂）27重量部であった。

（感熱性粘着シート及び接着強度測定用試験片の作製）

上記で調製した感熱性粘着剤を秤量84.9g/m²の片アート紙の原紙面（裏面）及び厚さ25 μ mのPETフィルムに、バーコーターを用

いて乾燥後の塗工量が 12 g/m^2 となるように塗工し、 70°C で2分間乾燥させて感熱性粘着シートを得た。PETフィルムに塗工して得られた感熱性粘着シートを幅 25 mm 、長さ 125 mm に切断し、 120°C で30秒間加熱して粘着性を発現させた後、ガラス板（岩城硝子（株）製、Micro Slide Glass 白緑磨）上に置き、ゴムロールで 2 kg の荷重をかけて1往復することにより貼り付け、接着強度測定用試験片を作製した。

実施例 A 9

（固体可塑剤水分散液の調製）

10 固体可塑剤として、ビス（1-アダマンチル）イソフタレート（融点 141°C ）100重量部、分散剤としてアニオン系界面活性剤（ポリカルボン酸アンモニウム塩）15重量部及び水80重量部を混合し、ボールミルを用いて平均粒子径 $2.8 \mu\text{m}$ になるまで粉砕することにより、ビス（1-アダマンチル）イソフタレートの水分散液を得た。

15 （感熱性粘着剤の調製）

上記で調製したビス（1-アダマンチル）イソフタレートの水分散液中に、熱可塑性樹脂としてのアクリル系重合体（2-エチルヘキシルアクリレート-スチレン-アクリル酸共重合体、ガラス転移温度 T_g : 30°C ）の水系エマルジョン、粘着付与剤としてのテルペンフェノール樹脂の水系分散液、製膜助剤としての2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールモノイソブチレート及び水を加えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度50重量%の感熱性粘着剤を得た。このときの配合比は、固体可塑剤〔ビス（1-アダマンチル）イソフタレート〕100重量部に対して熱可塑性樹脂（アクリル系重合体）14重量部、粘着付与剤（テルペンフェノール樹脂）28重量部、製膜助剤4重量部であった。

(感熱性粘着シート及び接着強度測定用試験片の作製)

上記で調製した感熱性粘着剤を秤量 84.9 g/m^2 の片アート紙の原紙面（裏面）及び厚さ $25 \mu\text{m}$ のPETフィルムに、バーコーターを用いて乾燥後の塗工量が 12 g/m^2 となるように塗工し、 70°C で2分間乾燥させて感熱性粘着シートを得た。PETフィルムに塗工して得られた感熱性粘着シートを幅 25 mm 、長さ 125 mm に切断し、 180°C で30秒間加熱して粘着性を発現させた後、ガラス板（岩城硝子（株）製、Micro Slide Glass 白緑磨）上に置き、ゴムロールで 2 kg の荷重をかけて1往復することにより貼り付け、接着強度測定用試験片を作製した。

実施例 A 1 0

(固体可塑剤水分散液の調製)

固体可塑剤として、ビス（シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル）フタレート（融点 93°C ）95重量部、ビス（トランス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル）フタレート（融点 57°C ）5重量部、分散剤としてアニオン系界面活性剤（ポリカルボン酸アンモニウム塩）15重量部及び水80重量部を混合し、ボールミルを用いて平均粒子径 $2.8 \mu\text{m}$ になるまで粉砕することにより、ビス（シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル）フタレートとビス（トランス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル）フタレートの水分散液を得た。

(感熱性粘着剤の調製)

上記で調製したビス（シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル）フタレートとビス（トランス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル）フタレートの水分散液中に、熱可塑性樹脂としてのアクリル系重合体（2-エチルヘキシルアクリレート-スチレン-アクリル酸共重合体、ガラス転移温度 T_g : 30°C ）の水系エマルジョン、粘着付与剤とし

てのテルペンフェノール樹脂の水系分散液及び水を加えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度 52 重量%の感熱性粘着剤を得た。このときの配合比は、固体可塑剤としてのビス（シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル）フタレート 95 重量部、ビス（トランス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル）フタレート 5 重量部に対して熱可塑性樹脂（
5 アクリル系重合体）14 重量部、粘着付与剤（テルペンフェノール樹脂）28 重量部であった。

（感熱性粘着シート及び接着強度測定用試験片の作製）

上記で調製した感熱性粘着剤を秤量 84.9 g/m^2 の片アート紙の
10 原紙面（裏面）及び厚さ $25 \mu\text{m}$ の PET フィルムに、バーコーターを用いて乾燥後の塗工量が 12 g/m^2 となるように塗工し、 70°C で 2 分間乾燥させて感熱性粘着シートを得た。PET フィルムに塗工して得られた感熱性粘着シートを幅 25 mm 、長さ 125 mm に切断し、 120°C で 30 秒間加熱して粘着性を発現させた後、ガラス板（岩城硝子（株）
15 製、Micro Slide Glass 白緑磨）上に置き、ゴムロールで 2 kg の荷重をかけて 1 往復することにより貼り付け、接着強度測定用試験片を作製した。

実施例 A11

（固体可塑剤水分散液の調製）

20 固体可塑剤として、ビス（シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル）フタレート（融点 93°C ）50 重量部、ジシクロヘキシルテレフタレート（融点 89°C ）50 重量部、分散剤としてアニオン系界面活性剤（ポリカルボン酸アンモニウム塩）15 重量部及び水 80 重量部を混合し、ボールミルを用いて平均粒子径 $2.5 \mu\text{m}$ になるまで粉砕することにより、ビス（シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル）フタ
25 レートとジシクロヘキシルテレフタレートの水分散液を得た。

(感熱性粘着剤の調製)

上記で調製したビス（シス－3，3，5－トリメチルシクロヘキシル）フタレートとジシクロヘキシルテレフタレートの水分散液中に、熱可塑性樹脂としてのアクリル系重合体（2－エチルヘキシルアクリレート
5 スチレン－アクリル酸共重合体、ガラス転移温度 T_g : 30°C ）の水
系エマルジョン、粘着付与剤としての水素添加テルペン樹脂の水分散
液及び水を加えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度 54 重量%の感熱
性粘着剤を得た。このときの配合比は、固体可塑剤としてのビス（シス
－3，3，5－トリメチルシクロヘキシル）フタレート 50 重量部、ジ
10 シクロヘキシルテレフタレート 50 重量部に対して熱可塑性樹脂（ア
クリル系重合体）27 重量部、粘着付与剤（水素添加テルペン樹脂）27
重量部であった。

(感熱性粘着シート及び接着強度測定用試験片の作製)

上記で調製した感熱性粘着剤を秤量 84.9 g/m^2 の片アート紙の
15 原紙面（裏面）及び厚さ $25\text{ }\mu\text{m}$ の PET フィルムに、バーコーターを用
いて乾燥後の塗工量が 12 g/m^2 となるように塗工し、 50°C で 2 分
間乾燥させて感熱性粘着シートを得た。PET フィルムに塗工して得られ
た感熱性粘着シートを幅 25 mm 、長さ 125 mm に切断し、 120°C
で 30 秒間加熱して粘着性を発現させた後、ガラス板（岩城硝子（株）
20 製、Micro Slide Glass 白緑磨）上に置き、ゴムロールで 2 kg の荷重
をかけて 1 往復することにより貼り付け、接着強度測定用試験片を作製
した。

実施例 A 1 2.

(固体可塑剤水分散液の調製)

25 固体可塑剤として、ビス（3，5－ジメチルー1－アダマンチル）テ
レフタレート（融点 176°C ）100 重量部、分散剤としてアニオン系

界面活性剤（ポリカルボン酸アンモニウム塩）15重量部及び水80重量部を混合し、ボールミルを用いて平均粒子径 $2.8\mu\text{m}$ になるまで粉碎することにより、ビス（3，5－ジメチルー1－アダマンチル）テレフタレートの水分散液を得た。

5 （感熱性粘着剤の調製）

上記で調製したビス（3，5－ジメチルー1－アダマンチル）テレフタレートの水分散液中に、熱可塑性樹脂としてのアクリル系重合体（2－エチルヘキシルアクリレート－メチルメタクリレート－スチレン－アクリル酸共重合体、ガラス転移温度 T_g ： 28°C ）の水系エマルジョン、
10 、粘着付与剤としてのテルペンフェノール樹脂の水系分散液及び水を加えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度53重量%の感熱性粘着剤を得た。このときの配合比は、固体可塑剤〔ビス（3，5－ジメチルー1－アダマンチル）テレフタレート）〕100重量部に対して熱可塑性樹脂（アクリル系重合体）27重量部、粘着付与剤（テルペンフェノール樹脂）
15 27重量部であった。

（感熱性粘着シート及び接着強度測定用試験片の作製）

上記で調製した感熱性粘着剤を秤量 $84.9\text{g}/\text{m}^2$ の片アート紙の原紙面（裏面）及び厚さ $25\mu\text{m}$ のPETフィルムに、バーコーターを用いて乾燥後の塗工量が $12\text{g}/\text{m}^2$ となるように塗工し、 70°C で2分
20 間乾燥させて感熱性粘着シートを得た。PETフィルムに塗工して得られた感熱性粘着シートを幅25mm、長さ125mmに切断し、 120°C で30秒間加熱して粘着性を発現させた後、ガラス板（岩城硝子（株）製、Micro Slide Glass 白緑磨）上に置き、ゴムロールで2kgの荷重をかけて1往復することにより貼り付け、接着強度測定用試験片を作製
25 した。

比較例 A 1

(固体可塑剤水分散液の調製)

固体可塑剤として、ジシクロヘキシルフタレート（融点 65℃）100重量部、分散剤としてアニオン系界面活性剤（ポリカルボン酸アンモニウム塩）15重量部、水80重量部を混合し、ボールミルを用いて平均粒子径2.2 μm になるまで粉砕することにより、ジシクロヘキシルフタレートの水分散液を得た。

(感熱性粘着剤の調製)

上記で調製したジシクロヘキシルフタレートの水分散液中に、熱可塑性樹脂としてのアクリル系重合体（2-エチルヘキシルアクリレート-メチルメタクリレート-アクリル酸共重合体、ガラス転移温度 T_g : 28℃）の水系エマルジョン、粘着付与剤としてのテルペン樹脂の水系分散液及び水を加えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度50重量%の感熱性粘着剤を得た。このときの配合比は、固体可塑剤（ジシクロヘキシルフタレート）100重量部に対して熱可塑性樹脂（アクリル系重合体）26重量部、粘着付与剤（テルペン樹脂）17重量部であった。

(感熱性粘着シート及び接着強度測定用試験片の作製)

上記で調製した感熱性粘着剤を秤量84.9 g/m^2 の片アート紙の原紙面（裏面）及び厚さ25 μm のコロナ放電処理したPETフィルムに、バーコーターを用いて乾燥後の塗工量が12 g/m^2 となるように塗工し、40℃で2分間乾燥させて感熱性粘着シートを得た。PETフィルムに塗工して得られた感熱性粘着シートを幅25 mm、長さ125 mmに切断し、120℃で30秒間加熱して粘着性を発現させた後、ガラス板（岩城硝子（株）製、Micro Slide Glass 白緑磨）上に置き、ゴムローで2 kgの荷重をかけて1往復することにより貼り付け、接着強度測定用試験片を作製した。

比較例 A 2

(感熱性粘着剤の調製)

比較例 A 1 で調製したジシクロヘキシルフタレートの水分散液中に、熱可塑性樹脂としてスチレンーブタジエンーアクリル酸共重合体（ガラス転移温度 T_g : 20°C ）の水系エマルジョン、粘着付与剤としての水素添加テルペン樹脂の水系分散液及び水を加えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度 52 重量%の感熱性粘着剤を得た。このときの配合比は、固体可塑剤（ジシクロヘキシルフタレート）100 重量部に対して熱可塑性樹脂（スチレンーブタジエンーアクリル酸共重合体）40 重量部、粘着付与剤（水素添加テルペン樹脂）26 重量部であった。

10 (感熱性粘着シート及び接着強度測定用試験片の作製)

上記で調製した感熱性粘着剤を秤量 84.9 g/m^2 の片アート紙の原紙面（裏面）及び厚さ $25\text{ }\mu\text{m}$ の PET フィルムに、バーコーターを用いて乾燥後の塗工量が 12 g/m^2 となるように塗工し、 40°C で 2 分間乾燥させて感熱性粘着シートを得た。PET フィルムに塗工して得られた感熱性粘着シートを幅 25 mm 、長さ 125 mm に切断し、 120°C で 30 秒間加熱して粘着性を発現させた後、ガラス板（岩城硝子（株）製、Micro Slide Glass 白緑磨）上に置き、ゴムロールで 2 kg の荷重をかけて 1 往復することにより貼り付け、接着強度測定用試験片を作製した。

20 比較例 A 3

比較例 A 1 で調製したジシクロヘキシルフタレートの水分散液中に、熱可塑性樹脂としてのアクリル系重合体（2-エチルヘキシルアクリレートースチレンーアクリル酸共重合体、ガラス転移温度 T_g : 30°C ）の水系エマルジョン、粘着付与剤としてのロジンエステルの水系分散液及び水を加えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度 52 重量%の感熱性粘着剤を得た。このときの配合比は、固体可塑剤（シクロヘキシルフタ

レート) 100重量部に対して熱可塑性樹脂(アクリル系重合体) 17重量部、粘着付与剤(ロジンエステル) 26重量部であった。

(感熱性粘着シート及び接着強度測定用試験片の作製)

上記で調製した感熱性粘着剤を秤量84.9 g/m²の片アート紙の
5 原紙面(裏面)及び厚さ25 μmのPETフィルムに、バーコーターを用いて乾燥後の塗工量が12 g/m²となるように塗工し、40℃で2分間乾燥させて感熱性粘着シートを得た。PETフィルムに塗工して得られた感熱性粘着シートを幅25 mm、長さ125 mmに切断し、120℃
10 で30秒間加熱して粘着性を発現させた後、ガラス板(岩城硝子(株)製、Micro Slide Glass 白緑磨)上に置き、ゴムロールで2 kgの荷重をかけて1往復することにより貼り付け、接着強度測定用試験片を作製した。

性能試験

(接着強度)

15 接着強度用試験片を作製後、23℃、50%RHの雰囲気下に1日放置した後、引張り試験機(オリエンテック社製、テンシロンUCT-5T)を使用して、引張り速度300 mm/分、剥離角度180°で接着力を測定した。その結果を表1に示す。

(耐ブロッキング性)

20 片アート紙に塗工して得られた感熱性粘着シート4枚をアート紙の光沢面(表面)と感熱性粘着剤を塗工した面(裏面)とが接するように重ね、500 g/cm²の荷重をかけて55℃の雰囲気下に24時間放置した後、以下の基準で耐ブロッキング性の評価を行った。その結果を表1に示す。

25 5: 剥離抵抗なく剥離した。

4: 剥離時に若干音を発しながら剥離した。

3 : 剥離時に連続的に音を発しながら剥離した。

2 : 剥離時に紙の繊維が一部粘着層に残った。

1 : ブロッキングにより紙が破れた。

5

表 1

10

15

	接着強度 (gf/25mm)	耐ブロッキング性
実施例A1	1 1 5 0	5
実施例A2	1 3 5 0	4
実施例A3	1 0 0 0	5
実施例A4	1 0 8 0	5
実施例A5	1 1 0 0	5
実施例A6	1 1 3 0	5
実施例A7	1 3 0 0	5
実施例A8	1 1 5 0	5
実施例A9	9 8 0	5
実施例A10	1 2 5 0	4
実施例A11	1 1 8 0	4
実施例A12	9 9 0	5
比較例A1	7 5 0	1
比較例A2	9 5 0	1
比較例A3	5 3 0	1

20 表 1 の結果から、実施例 A 1 ～ A 1 2 の感熱性粘着シートは、比較例 A 1 ～ A 3 のシートに比較して、接着強度及び耐ブロッキング性に優れていることが分かる。

実施例 A 1 3

25 ラット [F344/N(SPF)、オス、実験時週齢：42日齢、日本エスエルシー(株)] を用いて、4種のフタル酸エステルの精巢に対する影響を、以下のようにして検索した。

なお、各条件につき1群10匹のラットを供試した ($n=10$)。投与前およそ16時間絶食させ、投与は午前中に行った。また、給餌は、CRF-1 (オリエンタル酵母工業 (株) 製) を、投与後およそ6時間行った。給水は、姫路市水道水を自由に摂取させた。

5 (実験1)

ビス (シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル) フタレート (以下、「TMCOL-P」と略称する) の2gに8mlの局方オリーブオイル (ヨシダ製薬 (株) 製、ロット998521) を加え、100℃で約30分間加熱して溶解させ、200mg/mlのTMCOL-P溶液を調製した。同様に、ジシクロヘキシルフタレート (以下、「DCHP」と略称する) (和光純薬工業 (株) 製) を用いて、200mg/mlのDCHP溶液を調製した。

また、ビス (2-エチルヘキシル) フタレート (以下、「DOP」と略称する) (アルドリッチ ケミカル インダストリー社製) の2gに
15 7.96mlの局方オリーブオイル (ヨシダ製薬、ロット998521) を加え、ボルテックスで混合して、200mg/mlのDOP溶液を調製した。さらに、ジブチルフタレート (以下、「DBP」と略称する) (和光純薬工業 (株) 製) の2gに8.09mlの局方オリーブオイル (ヨシダ製薬、ロット998521) を加え、ボルテックスで混合して、200mg/mlのDBP溶液を調製した。
20

これらのフタル酸エステル溶液は、投与日に調製して、投与直前まで37℃に保温した。

上記で得られた各溶液を用いて、TMCOL-P、DCHP、DOP及びDBPを1000mg/kg (5ml/kg) の用量で、ラットに
25 7日間連続投与 (経口投与) を行った。フタル酸エステルを投与する代わりにオリーブオイルを投与したものをコントロールとした。

7日間連続投与の間、毎日体重測定すると共に、最終日の翌日（8日目）に、断頭脱血の後、精巣、精巣上体を摘出して湿重量を測定した。また、摘出した精巣を、Bouin固定液（飽和ピクリン酸15、ホルマリン3、氷酢酸1）に、48時間固定後、70%エチルアルコールで
5 2回洗浄し、パラフィン包埋後、薄片とし、HE染色してHE染色標本を作製し、組織学的検索を行った。

その結果、TMCOL-P、DOP及びDBP群の体重変動値は、コントロール群に比較して有意な変化は認められなかったが、DCHP群は、投与4日目（ $p < 0.05$ ）、6日目（ $p < 0.01$ ）、7日目（ $p < 0.05$ ）及び8日目（ $p < 0.05$ ）に、コントロール群に比較
10 して92-94%の有意な体重減少が認められた。また、精巣重量については、TMCOL-P、DCHP及びDOPの場合、コントロール群に比較して有意な重量減少は認められなかったが、DBP群は、コントロール群に比較して、有意な重量減少（49%、 $p < 0.001$ ）が認め
15 られた。しかし、精巣上体に関しては、何れの投与群についてもコントロール群に比較して有意な重量変化は認められなかった。

一方、精巣組織の病理検索については、TMCOL-P投与群の全例は、コントロール群に比較して精巣組織の変化は認められなかった。しかし、DCHP及びDOP群では、両側性及び片側性の精細管の変性及び萎縮がそれぞれ4例及び5例に認められた。DBP群では、精巣組織は重篤な変化を示し、両側性及び慢性の精細管の萎縮が全例に認められた。萎縮した精細管が標本上で数本程度のもの（+）、広範囲であるが慢性には至らないもの（++）、慢性の変化を示したもの（+++）について、それぞれ1点、2点及び3点の評点を付して、精巣に対する影響の度合いを評価したところ、コントロール、TMCOL-P、
20 DCHP、DOP及びDBP群の各スコアは、それぞれ、0点、0点、

5点、10点及び26点となった。

(実験2)

TMCOL-Pの3gに12mlの局方オリーブオイル(ヨシダ製薬
(株)製、ロット998521)を加え、100℃で約30分間加熱して溶解
5 させ、200mg/mlのTMCOL-P溶液を調製した。同様に、D
CHP(和光純薬工業(株)製)を用いて、200mg/mlのDCH
P溶液を調製した。

また、DOP(アルドリッチ ケミカル インダストリー社製)の3
gに11.94mlの局方オリーブオイル(ヨシダ製薬、ロット998521
10)を加え、ボルテックスで混合して、200mg/mlのDOP溶液を
調製した。さらに、DBP(和光純薬工業(株)製)の3gに12.1
4mlの局方オリーブオイル(ヨシダ製薬、ロット998521)を加え、ボ
ルテックスで混合して、200mg/mlのDBP溶液を調製した。

これらのフタル酸エステル溶液は、投与日に調製して、投与直前まで
15 37℃に保温した。

上記で得られた各溶液を用いて、TMCOL-P、DCHP、DOP
及びDBPを2000mg/kg(10ml/kg)の用量で、ラット
に7日間連続投与(経口投与)を行った。フタル酸エステルを投与する
代わりにオリーブオイルを投与したものをコントロールとした。

20 7日間連続投与の間、毎日体重測定すると共に、最終日の翌日(8日
目)に、断頭脱血の後、精巣、精巣上体及び肝臓を摘出して湿重量を測
定した。

その結果、TMCOL-Pの体重変動値は、コントロール群に比較し
て有意な変化は認められなかったが、DCHP、DOP及びDBP群は
25 、コントロール群に比較して有意な体重減少が認められた。DOP及び
DBP群における有意な体重減少は、投与5日目(それぞれ $p < 0.0$

5 及び $p < 0.01$ から認められ、実験最終日（8日目）まで緩やかに減少を続けた。実験最終日のDOP及びDBP群の体重変化は、コントロール群を100%とすると、それぞれ85%（ $p < 0.01$ ）及び83%（ $p < 0.01$ ）であった。DCHP群では、投与5日目に1例
5 の死亡が認められ、全身状態も立毛、被毛の褐変化、うずくまり、衰弱などが認められたため、投与を中止した。しかし、6日目及び7日目にそれぞれ2例及び1例が死亡した。DCHP群の体重減少は、投与6日目に最小値（75%、 $p < 0.01$ ）まで減少したが、その後回復傾向を示した。

10 また、精巣重量については、TMCOL-P（86%、有意差なし）を除く、DCHP、DOP及びDBP群の全てに精巣重量の有意な減少が認められ、その減少の程度は、それぞれコントロール群の重量の46%（ $p < 0.01$ ）、56%（ $p < 0.01$ ）及び38%（ $p < 0.001$ ）であった。さらに、精巣上体についても、精巣重量と同様に、T
15 MCOL-P（81%、有意差なし）を除く、DCHP、DOP及びDBP群の全てに有意な重量減少が認められ、その減少の度合いは、それぞれコントロール群の重量の58%（ $p < 0.05$ ）、71%（ $p < 0.05$ ）及び56%（ $p < 0.01$ ）であった。また、肝臓重量については、TMCOL-P（111%、有意差なし）を除く、DCHP、D
20 OP及びDBP群の全てに肝臓重量の有意な増加が認められ、その増加の程度は、それぞれコントロール群の重量の131%（ $p < 0.001$ ）、175%（ $p < 0.001$ ）及び146%（ $p < 0.001$ ）であった。

実施例B1

25 （固体可塑剤水分散液の調製）

固体可塑剤として、1, 4-シクロヘキサンジメタノールビス（ジフェ

ニルホスフェート) (融点: 97℃) 100重量部、分散剤としてアニオン系界面活性剤 (ポリカルボン酸アンモニウム塩) 15重量部及び水80重量部を混合し、ボールミルを用いて平均粒子径2.5 μm になるまで粉砕することにより、1,4-シクロヘキサンジメタノールビス (ジフェニルホスフェート) の水分散液を得た。

(感熱性粘着剤の調製)

上記で調製した1,4-シクロヘキサンジメタノールビス (ジフェニルホスフェート) の水分散液中に、熱可塑性樹脂としてのアクリル系重合体 (2-エチルヘキシルアクリレート-メチルメタクリレート-アクリル酸共重合体、ガラス転移温度 T_g : 5℃) の水系エマルジョン、粘着付与剤としてのテルペン樹脂の水系分散液及び水を加えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度50重量%の感熱性粘着剤を得た。このときの配合比は、固体可塑剤 (1,4-シクロヘキサンジメタノールビス (ジフェニルホスフェート)) 100重量部に対して熱可塑性樹脂 (アクリル系重合体) 26重量部、粘着付与剤 (テルペン樹脂) 17重量部であった。

(感熱性粘着シートの作製)

上記で調製した感熱性粘着剤を秤量84.9 g/m^2 の片アート紙の原紙面 (裏面) 及び厚さ25 μm の表面をコロナ放電処理したポリエチレンテレフタレートフィルム (以下、単に「PETフィルム」ともいう) に、バーコーターを用いて乾燥後の塗工量が12 g/m^2 となるように塗工し、40℃で2分間乾燥させて感熱性粘着シートを得た。

実施例 B 2

(固体可塑剤水分散液の調製)

固体可塑剤として、レゾルシノールビス [ジ (2,6-ジメチルフェニル) ホスフェート] (融点: 95℃) 100重量部、分散剤としてア

ニオン系界面活性剤（ポリカルボン酸アンモニウム塩） 15 重量部及び水 80 重量部を混合し、ボールミルを用いて平均粒子径 $2.6 \mu\text{m}$ になるまで粉砕することにより、レゾルシノールビス [ジ (2, 6-ジメチルフェニル) ホスフェート] の水分散液を得た。

5 (感熱性粘着剤の調製)

上記で調製したレゾルシノールビス [ジ (2, 6-ジメチルフェニル) ホスフェート] の水分散液中に、熱可塑性樹脂としてのアクリル系重合体（2-エチルヘキシルアクリレート-スチレン-アクリル酸共重合体、ガラス転移温度 T_g : 5°C ）の水系エマルジョン、粘着付与剤としてのテルペネ-フェノール樹脂の水系分散液及び水を加えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度 50 重量%の感熱性粘着剤を得た。このときの配合比は、固体可塑剤（レゾルシノールビス [ジ (2, 6-ジメチルフェニル) ホスフェート]） 100 重量部に対して熱可塑性樹脂（アクリル系重合体） 26 重量部、粘着付与剤（テルペネ-フェノール樹脂） 17 重量部であった。

(感熱性粘着シートの作製)

上記で調製した感熱性粘着剤を秤量 84.9 g/m^2 の片アート紙の原紙面（裏面）及び厚さ $25 \mu\text{m}$ の表面をコロナ放電処理した PET フィルムに、バーコーターを用いて乾燥後の塗工量が 12 g/m^2 となるように塗工し、 40°C で 2 分間乾燥させて感熱性粘着シートを得た。

比較例 B 1

(固体可塑剤水分散液の調製)

固体可塑剤として、ジシクロヘキシルフタレート（融点 65°C ） 100 重量部、分散剤としてアニオン系界面活性剤（ポリカルボン酸アンモニウム塩） 15 重量部、水 80 重量部を混合し、ボールミルを用いて平均粒子径 $2.2 \mu\text{m}$ になるまで粉砕することにより、ジシクロヘキシル

フタレートの水分散液を得た。

(感熱性粘着剤の調製)

上記で調製したジシクロヘキシルフタレートの水分散液中に、熱可塑性樹脂としてのアクリル系重合体（2-エチルヘキシルアクリレート-メチルメタクリレート-アクリル酸共重合体、ガラス転移温度 T_g : 5
5 °C）の水系エマルジョン、粘着付与剤としてのテルペン樹脂の水系分散液及び水を加えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度 50 重量%の感熱性粘着剤を得た。このときの配合比は、固体可塑剤（ジシクロヘキシルフタレート）100 重量部に対して熱可塑性樹脂（アクリル系重合体）
10 26 重量部、粘着付与剤（テルペン樹脂）17 重量部であった。

(感熱性粘着シートの作製)

上記で調製した感熱性粘着剤を秤量 84.9 g/m^2 の片アート紙の原紙面（裏面）及び厚さ $25 \mu\text{m}$ の表面をコロナ放電処理した PET フィルムに、バーコーターを用いて乾燥後の塗工量が 12 g/m^2 となる
15 ように塗工し、 40°C で 2 分間乾燥させて感熱性粘着シートを得た。

性能試験

(接着強度)

PET フィルムに塗工して得られた感熱性粘着シートを幅 25 mm 、長さ 125 mm の大きさに切断して試験片とした。この試験片を 140°C で 30 秒間加熱して粘着性を発現させ、ガラス板〔岩城硝子（株）製、Micro Slide Glass 白緑磨〕上に置き、ゴムロールで 2 kg の荷重をかけて 1 往復することにより貼付した。これを 23°C 、50% RH の雰囲気下に 1 日放置した後、引張り試験機（オリエンテック社製、テンシロン UCT-5T）を使用して、引張り速度 300 mm/分 、剥離角度 180° で接着力を測定した。その結果を表 2 に示す。
25

(耐ブロッキング性)

片アート紙に塗工して得られた感熱性粘着シート4枚をアート紙の光沢面（表面）と感熱性粘着剤を塗工した面（裏面）とが接するように重ね、 500 gf/cm^2 の荷重をかけて 55°C の雰囲気下に24時間放置した後、以下の基準で耐ブロッキング性の評価を行った。その結果を表2に示す。

- 5 : 剥離抵抗なく剥離した。
- 4 : 剥離時に若干音を発しながら剥離した。
- 3 : 剥離時に連続的に音を発しながら剥離した。
- 2 : 剥離時に紙の繊維が一部粘着層に残った。
- 10 1 : ブロッキングにより紙が破れた。

表 2

	接着強度 (gf/25mm)	耐ブロッキング性
実施例B1	1 2 5 0	5
実施例B2	9 5 0	5
比較例B1	6 5 0	1

表2の結果から、実施例B1、B2の感熱性粘着シートは、比較例B1の粘着シートに比較して、接着強度及び耐ブロッキング性に優れていることが分かる。

実施例C1

（固体可塑剤水分散液の調製）

固体可塑剤としてトリメチルヒドロキノンジアセテート（融点： 109°C ）100重量部、分散剤としてアニオン系界面活性剤（ポリカルボン酸アンモニウム塩）15重量部及び水80重量部を混合し、ボール

ミルを用いて平均粒子径が $2.2 \mu\text{m}$ になるまで粉砕することにより、トリメチルヒドロキノンジアセテートの水分散液を得た。

(感熱性粘着剤の調製)

上記で調製したトリメチルヒドロキノンジアセテートの水分散液中
5 に、熱可塑性樹脂としてのアクリル系重合体（2-エチルヘキシルアクリレート-メチルメタクリレート-アクリル酸共重合体、ガラス転移温度 T_g : 5°C ）の水系エマルジョン、粘着付与剤としてのテルペン樹脂の水系分散液及び水を加えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度 50 重量%の感熱性粘着剤を得た。このときの配合比は、固体可塑剤（トリメ
10 チルヒドロキノンジアセテート）100 重量部に対して熱可塑性樹脂（アクリル系重合体）26 重量部、粘着付与剤（テルペン樹脂）17 重量部であった。

(感熱性粘着シートの作製)

上記で調製した感熱性粘着剤を秤量 84.9 g/m^2 の片アート紙の
15 原紙面（裏面）及び厚さ $25 \mu\text{m}$ の表面をコロナ放電処理したポリエチレンテレフタレートフィルム（以下、単に「PETフィルム」ともいう）に、バーコーターを用いて乾燥後の塗工量が 12 g/m^2 となるように塗工し、 40°C で2分間乾燥させて感熱性粘着シートを得た。

実施例 C 2

20 (3, 4, 5-トリメチルカテコールジアセテートの製造)

強酸性イオン交換樹脂であるアンバーリスト 15（オルガノ社製）10 g、ケトイソホロン 30 g、塩化アセチル 46.4 g 及び 1, 2-ジクロロエタン 160 ml をフラスコに仕込み、 85°C で6時間反応させた。反応混合液をガスクロマトグラフィーで分析した結果、原料のケト
25 イソホロンは完全に消費されており、3, 4, 5-トリメチルカテコールジアセテートが収率 65% で生成していた。反応混合液を濾過し、濾

液を濃縮し、濃縮残渣を酢酸エチル／ヘキサン（容積比1／4）混合溶媒から再結晶し、3，4，5－トリメチルカテコールジアセテートを白色針状結晶（融点：120℃）として得た（収率36％）。

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 168.5、168.2、139.7、138.9、134.6、133.8、130.1、121.5、20.4、20.3、20.1、15.6、13.2

MS (EI^+) m/z : 236 (M^+)、194、152、137

IR (cm^{-1}) : 893、1045、1213、1311、1375、1479、1701。

10 (固体可塑剤水分散液の調製)

固体可塑剤として上記3，4，5－トリメチルカテコールジアセテート100重量部、分散剤としてアニオン系界面活性剤（ポリカルボン酸アンモニウム塩）15重量部及び水80重量部を混合し、ボールミルを用いて平均粒子径が2.0 μm になるまで粉砕することにより、3，4，5－トリメチルカテコールジアセテートの水分散液を得た。なお、固体可塑剤の平均粒子径は、レーザ回折式粒度分布測定装置（（株）堀場製作所製、LA-500）により測定し、メジアン径で記載した。

(感熱性粘着剤の調製)

上記で調製した3，4，5－トリメチルカテコールジアセテートの水分散液中に、熱可塑性樹脂としてのアクリル系重合体（2－エチルヘキシルアクリレート－ステレン－アクリル酸共重合体、ガラス転移温度 T_g : 5℃）の水系エマルジョン、粘着付与剤としてのテルペン－フェノール樹脂の水系分散液及び水を加えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度50重量％の感熱性粘着剤を得た。このときの配合比は、固体可塑剤（3，4，5－トリメチルカテコールジアセテート）100重量部に対して熱可塑性樹脂（アクリル系重合体）26重量部、粘着付与剤（テル

ペンーフエノール樹脂) 17重量部であつた。

(感熱性粘着シートの作製)

上記で調製した感熱性粘着剤を秤量 84.9 g/m^2 の片アート紙の
原紙面(裏面)及び厚さ $25 \mu\text{m}$ の表面をコロナ放電処理したPETフ
5 イルムに、バーコーターを用いて乾燥後の塗工量が 12 g/m^2 となる
ように塗工し、 40°C で2分間乾燥させて感熱性粘着シートを得た。

比較例C1

(固体可塑剤水分散液の調製)

固体可塑剤としてジシクロヘキシルフタレート(融点 65°C) 100
10 重量部、分散剤としてアニオン系界面活性剤(ポリカルボン酸アンモニ
ウム塩) 15重量部、水80重量部を混合し、ボールミルを用いて平均
粒子径 $2.2 \mu\text{m}$ になるまで粉砕することにより、ジシクロヘキシルフ
タレートの水分散液を得た。

(感熱性粘着剤の調製)

15 上記で調製したジシクロヘキシルフタレートの水分散液中に、熱可塑
性樹脂としてのアクリル系重合体(2-エチルヘキシルアクリレート-
メチルメタクリレート-アクリル酸共重合体、ガラス転移温度 T_g : 5°C
 $^\circ\text{C}$) の水系エマルジョン、粘着付与剤としてのテルペン樹脂の水系分散
液及び水を加えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度50重量%の感熱
20 性粘着剤を得た。このときの配合比は、固体可塑剤(ジシクロヘキシル
フタレート) 100重量部に対して熱可塑性樹脂(アクリル系重合体)
26重量部、粘着付与剤(テルペン樹脂) 17重量部であつた。

(感熱性粘着シートの作製)

上記で調製した感熱性粘着剤を秤量 84.9 g/m^2 の片アート紙の
25 原紙面(裏面)及び厚さ $25 \mu\text{m}$ の表面をコロナ放電処理したPETフ
ィルムに、バーコーターを用いて乾燥後の塗工量が 12 g/m^2 となる

ように塗工し、40℃で2分間乾燥させて感熱性粘着シートを得た。

性能試験

(接着強度)

PETフィルムに塗工して得られた感熱性粘着シートを幅25mm、
5 長さ125mmの大きさに切断して試験片とした。この試験片を150℃で30秒間加熱して粘着性を発現させ、ガラス板〔岩城硝子(株)製、Micro Slide Glass 白緑磨〕上に置き、ゴムロールで2kgの荷重をかけて1往復することにより貼付した。これを23℃、50%RHの雰囲気下に1日放置した後、引張り試験機(オリエンテック社製、テンシ
10 ロンUCT-5T)を使用して、引張り速度300mm/分、剥離角度180°で接着力を測定した。その結果を表3に示す。

(耐ブロッキング性)

片アート紙に塗工して得られた感熱性粘着シート4枚をアート紙の光沢面(表面)と感熱性粘着剤を塗工した面(裏面)とが接するように重
15 ね、500gf/cm²の荷重をかけて55℃の雰囲気下に24時間放置した後、以下の基準で耐ブロッキング性の評価を行った。その結果を表3に示す。

- 5 : 剥離抵抗なく剥離した。
- 4 : 剥離時に若干音を発しながら剥離した。
- 20 3 : 剥離時に連続的に音を発しながら剥離した。
- 2 : 剥離時に紙の繊維が一部粘着層に残った。
- 1 : ブロッキングにより紙が破れた。

表 3

	接着強度 (gf/25mm)	耐ブロッ キング性
実施例C1	1 1 8 0	5
実施例C2	1 0 5 0	5
比較例C1	6 5 0	1

表 3 の結果から、実施例 C 1、C 2 の感熱性粘着シートは、比較例 C 1 の粘着シートに比較して、接着強度及び耐ブロッキング性に優れていることが分かる。

調製例 D 1

(固体可塑剤水分散液 D 1 の調製)

固体可塑剤としてビス (シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル) フタレート (融点: 93℃) 100 重量部、分散剤としてアニオン系界面活性剤 (ポリカルボン酸アンモニウム塩) 15 重量部及び水 80 重量部を混合し、ボールミルを用いて平均粒子径が 2.2 μm になるまで粉砕することにより、ビス (シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル) フタレートの水分散液 (固体可塑剤水分散液 D 1) を得た。

調製例 D 2

(固体可塑剤水分散液 D 2 の調製)

固体可塑剤としてレゾルシノールビス [ジ (2, 6-ジメチルフェニル) ホスフェート] (融点: 95℃) 100 重量部、分散剤としてアニオン系界面活性剤 (ポリカルボン酸アンモニウム塩) 15 重量部及び水 80 重量部を混合し、ボールミルを用いて平均粒子径が 2.6 μm になるまで粉砕することにより、レゾルシノールビス [ジ (2, 6-ジメチルフェニル) ホスフェート] の水分散液 (固体可塑剤水分散液 D 2) を得た。

ルフェニル) ホスフェート] の水分散液 (固体可塑剤水分散液 D 2) を得た。

調製例 D 3

(固体可塑剤水分散液 D 3 の調製)

- 5 固体可塑剤としてトリメチルヒドロキノンジアセテート (融点: 109℃) 100 重量部、分散剤としてアニオン系界面活性剤 (ポリカルボン酸アンモニウム塩) 15 重量部及び水 80 重量部を混合し、ボールミルを用いて平均粒子径が 2.2 μm になるまで粉砕することにより、
- 10 トリメチルヒドロキノンジアセテートの水分散液 (固体可塑剤水分散液 D 3) を得た。

調製例 D 4

(固体可塑剤水分散液 D 4 の調製)

- 固体可塑剤としてジシクロヘキシルフタレート (融点: 65℃) 100 重量部、分散剤としてアニオン系界面活性剤 (ポリカルボン酸アンモニウム塩) 15 重量部及び水 80 重量部を混合し、ボールミルを用いて
- 15 平均粒子径が 2.2 μm になるまで粉砕することにより、ジシクロヘキシルフタレートの水分散液 (固体可塑剤水分散液 D 4) を得た。

実施例 D 1

(感熱性粘着剤の調製)

- 20 上記で調製した固体可塑剤水分散液 D 1 と D 2 とを、固形分重量比で、ビス (シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル) フタレート: レゾルシノールビス [ジ (2, 6-ジメチルフェニル) ホスフェート] = 50 : 50 となるように配合した固体可塑剤水分散液中に、熱可塑性樹脂としてのアクリル系重合体 (2-エチルヘキシルアクリレートース
- 25 チレン-アクリル酸共重合体、ガラス転移温度 T_g : 25℃) の水系エマルジョン、粘着付与剤としてのテルペン樹脂の水系分散液及び水を加

えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度 47 重量%の感熱性粘着剤を得た。このときの配合比は、固体可塑剤 100 重量部に対して熱可塑性樹脂（アクリル系重合体） 17 重量部、粘着付与剤（テルペン樹脂） 26 重量部であった。

5 （感熱性粘着シートの作製）

上記で調製した感熱性粘着剤を秤量 84.9 g/m^2 の片アート紙の原紙面（裏面）及び厚さ $25 \mu\text{m}$ の表面をコロナ放電処理したポリエチレンテレフタレートフィルム（以下、単に「PETフィルム」ともいう）に、バーコーターを用いて乾燥後の塗工量が 12 g/m^2 となるよう
10 に塗工し、 40°C で 2 分間乾燥させて感熱性粘着シートを得た。

実施例 D 2

（感熱性粘着剤の調製）

上記で調製した固体可塑剤水分散液 D 1 ~ D 3 を、固形分重量比で、ビス（シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル）フタレート：レ
15 ゾルシノールビス [ジ（2, 6-ジメチルフェニル）ホスフェート]：
トリメチルハイドロキノンジアセテート = 35 : 35 : 30 となるよう
に配合した固体可塑剤水分散液中に、熱可塑性樹脂としてのアクリル系
重合体（2-エチルヘキシルアクリレート-スチレン-アクリル酸共重
合体、ガラス転移温度 T_g : 25°C ）の水系エマルジョン、粘着付与剤
20 としてのテルペン樹脂の水系分散液及び水を加えて均一になるまで攪拌
し、固形分濃度 50 重量%の感熱性粘着剤を得た。このときの配合比は
、固体可塑剤 100 重量部に対して熱可塑性樹脂（アクリル系重合体）
17 重量部、粘着付与剤（テルペン樹脂） 26 重量部であった。

（感熱性粘着シートの作製）

25 上記で調製した感熱性粘着剤を秤量 84.9 g/m^2 の片アート紙の
原紙面（裏面）及び厚さ $25 \mu\text{m}$ の表面をコロナ放電処理した PET フ

フィルムに、バーコーターを用いて乾燥後の塗工量が 12 g/m^2 となるように塗工し、 40°C で2分間乾燥させて感熱性粘着シートを得た。

実施例 D 3

(感熱性粘着剤の調製)

- 5 上記で調製した固体可塑剤水分散液 D 1 ~ D 4 を、固形分重量比で、
ビス (シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル) フタレート : レ
ゾルシノールビス [ジ (2, 6-ジメチルフェニル) ホスフェート] :
トリメチルハイドロキノンジアセテート : ジシクロヘキシルフタレート
= 30 : 30 : 30 : 10 となるように配合した固体可塑剤水分散液中
10 に、熱可塑性樹脂としてのアクリル系重合体 (2-エチルヘキシルアクリ
レート-スチレン-アクリル酸共重合体、ガラス転移温度 T_g : 25°C) の水系エマルジョン、粘着付与剤としてのテルペン樹脂の水系分散
液及び水を加えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度 45 重量%の感熱
性粘着剤を得た。このときの配合比は、固体可塑剤 100 重量部に対し
15 て熱可塑性樹脂 (アクリル系重合体) 17 重量部、粘着付与剤 (テルペ
ン樹脂) 26 重量部であった。

(感熱性粘着シートの作製)

- 上記で調製した感熱性粘着剤を秤量 84.9 g/m^2 の片アート紙の
原紙面 (裏面) 及び厚さ $25 \mu\text{m}$ の表面をコロナ放電処理した PET フ
20 イルムに、バーコーターを用いて乾燥後の塗工量が 12 g/m^2 となる
ように塗工し、 40°C で2分間乾燥させて感熱性粘着シートを得た。

比較例 D 1

(感熱性粘着剤の調製)

- 上記で調製したジシクロヘキシルフタレートの水分散液 (固体可塑剤
25 水分散液 D 4) 中に、熱可塑性樹脂としてのアクリル系重合体 (2-エ
チルヘキシルアクリレート-スチレン-アクリル酸共重合体、ガラス転

移温度 T_g : 25°C) の水系エマルジョン、粘着付与剤としてのテルペン樹脂の水系分散液及び水を加えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度 50 重量%の感熱性粘着剤を得た。このときの配合比は、固体可塑剤（ジシクロヘキシルフタレート）100 重量部に対して熱可塑性樹脂（アクリル系重合体）17 重量部、粘着付与剤（テルペン樹脂）26 重量部であった。

（感熱性粘着シートの作製）

上記で調製した感熱性粘着剤を秤量 84.9 g/m^2 の片アート紙の原紙面（裏面）及び厚さ $25\text{ }\mu\text{m}$ の表面をコロナ放電処理した PET フィルムに、バーコーターを用いて乾燥後の塗工量が 12 g/m^2 となるように塗工し、 40°C で 2 分間乾燥させて感熱性粘着シートを得た。

性能試験

（接着強度、透明性）

PET フィルムに塗工して得られた感熱性粘着シートを幅 25 mm 、長さ 125 mm の大きさに切断して試験片とした。この試験片を 140°C で 30 秒間加熱して粘着性を発現させ、ガラス板〔岩城硝子（株）製、Micro Slide Glass 白緑磨〕上に置き、ゴムロールで 2 kg の荷重をかけて 1 往復することにより貼付した。これを 23°C 、 $50\% \text{ RH}$ の雰囲気下に放置し、1 日後、1 ヶ月後、3 ヶ月後に接着強度試験を行った。接着強度試験は、引張り試験機（オリエンテック社製、テンシロン UCT-5T）を使用して、引張り速度 300 mm/分 、剥離角度 180° で接着力を測定した。また透明性を目視で確認した。その結果を表 4 に示す。

（耐ブロッキング性）

片アート紙に塗工して得られた感熱性粘着シート 4 枚をアート紙の光沢面（表面）と感熱性粘着剤を塗工した面（裏面）とが接するように重

ね、 500 gf/cm^2 の荷重をかけて 40°C の雰囲気下に24時間放置した後、以下の基準で耐ブロッキング性の評価を行った。その結果を表4に示す。

5 : 剥離抵抗なく剥離した。

5 4 : 剥離時に若干音を発しながら剥離した。

3 : 剥離時に連続的に音を発しながら剥離した。

2 : 剥離時に紙の繊維が一部粘着層に残った。

1 : ブロッキングにより紙が破れた。

表4

10

	接着強度 (gf/25mm)			透明性			耐ブロッキング性
	1日後	1ヶ月後	3ヶ月後	1日後	1ヶ月後	3ヶ月後	
実施例D1	1450	1370	1350	透明	透明	透明	5
15 実施例D2	1520	1480	1400	透明	透明	透明	5
実施例D3	1380	1300	1270	透明	透明	透明	5
比較例D1	960	0	0	透明	不透明	不透明	3

20 表4の結果から、比較例D1の感熱性粘着シートは1ヶ月後に固体可塑剤が再結晶化して不透明になり、接着強度が0になってしまうのに対して、実施例D1～D3の感熱性粘着シートは、3ヶ月後でも高い透明性、接着強度を維持しており、また、耐ブロッキング性に優れていることが分かる。

25 調製例E1

(固体可塑剤水分散液E1の調製)

固体可塑剤としてレゾルシノールビス [ジ (2, 6-ジメチルフェニル) ホスフェート] (融点: 95℃) 100重量部、分散剤としてアニオン系界面活性剤 (ポリカルボン酸アンモニウム塩) 15重量部及び水 80重量部を混合し、ボールミルを用いて平均粒子径が2.6 μm になるまで粉砕することにより、レゾルシノールビス [ジ (2, 6-ジメチルフェニル) ホスフェート] の水分散液 (固体可塑剤水分散液 E 1) を得た。

調製例 E 2

(固体可塑剤水分散液 E 2 の調製)

10 固体可塑剤としてトリメチルハイドロキノンジアセテート (融点: 109℃) 100重量部、分散剤としてアニオン系界面活性剤 (ポリカルボン酸アンモニウム塩) 15重量部及び水 80重量部を混合し、ボールミルを用いて平均粒子径が2.2 μm になるまで粉砕することにより、トリメチルハイドロキノンジアセテートの水分散液 (固体可塑剤水分散液 E 2) を得た。

調製例 E 3

(固体可塑剤水分散液 E 3 の調製)

20 固体可塑剤としてジシクロヘキシルフタレート (融点: 65℃) 100重量部、分散剤としてアニオン系界面活性剤 (ポリカルボン酸アンモニウム塩) 15重量部及び水 80重量部を混合し、ボールミルを用いて平均粒子径が2.2 μm になるまで粉砕することにより、ジシクロヘキシルフタレートの水分散液 (固体可塑剤水分散液 E 3) を得た。

実施例 E 1

(感熱性粘着剤の調製)

25 上記で調製した固体可塑剤水分散液 E 1 と E とを、固形分重量比で、レゾルシノールビス [ジ (2, 6-ジメチルフェニル) ホスフェート]

：トリメチルハイドロキノンジアセテート＝５０：５０となるように配合した固体可塑剤水分散液中に、熱可塑性樹脂としてのアクリル系重合体（２－エチルヘキシルアクリレート－スチレン－アクリル酸共重合体、ガラス転移温度 T_g ：２５℃）の水系エマルジョン、粘着付与剤としてのテルペン樹脂の水系分散液及び水を加えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度５０重量％の感熱性粘着剤を得た。このときの配合比は、固体可塑剤１００重量部に対して熱可塑性樹脂（アクリル系重合体）１７重量部、粘着付与剤（テルペン樹脂）２６重量部であった。

（感熱性粘着シートの作製）

上記で調製した感熱性粘着剤を秤量８４．９ｇ／ｍ^２の片アート紙の原紙面（裏面）及び厚さ２５μｍの表面をコロナ放電処理したポリエチレンテレフタレートフィルム（以下、単に「PETフィルム」ともいう）に、バーコーターを用いて乾燥後の塗工量が１２ｇ／ｍ^２となるように塗工し、４０℃で２分間乾燥させて感熱性粘着シートを得た。

実施例Ｅ２

（感熱性粘着剤の調製）

上記で調製した固体可塑剤水分散液Ｅ１～Ｅ３を、固形分重量比で、レゾルシノールビス〔ジ（２，６－ジメチルフェニル）ホスフェート〕：トリメチルハイドロキノンジアセテート：ジシクロヘキシルフタレート＝４５：４５：１０となるように配合した固体可塑剤水分散液中に、熱可塑性樹脂としてのアクリル系重合体（２－エチルヘキシルアクリレート－スチレン－アクリル酸共重合体、ガラス転移温度 T_g ：２５℃）の水系エマルジョン、粘着付与剤としてのテルペン樹脂の水系分散液及び水を加えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度４８重量％の感熱性粘着剤を得た。このときの配合比は、固体可塑剤１００重量部に対して熱可塑性樹脂（アクリル系重合体）１７重量部、粘着付与剤（テルペン樹脂）

脂) 26重量部であった。

(感熱性粘着シートの作製)

上記で調製した感熱性粘着剤を秤量 84.9 g/m^2 の片アート紙の
原紙面(裏面)及び厚さ $25 \mu\text{m}$ の表面をコロナ放電処理したPETフ
5 イルムに、バーコーターを用いて乾燥後の塗工量が 12 g/m^2 となる
ように塗工し、 40°C で2分間乾燥させて感熱性粘着シートを得た。

比較例 E 1

(感熱性粘着剤の調製)

上記で調製したジシクロヘキシルフタレートの水分散液(固体可塑剤
10 水分散液 E 3) 中に、熱可塑性樹脂としてのアクリル系重合体(2-エ
チルヘキシルアクリレート-スチレン-アクリル酸共重合体、ガラス転
移温度 T_g : 25°C) の水系エマルジョン、粘着付与剤としてのテルペ
ン樹脂の水系分散液及び水を加えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度
50重量%の感熱性粘着剤を得た。このときの配合比は、固体可塑剤(
15 ジシクロヘキシルフタレート) 100重量部に対して熱可塑性樹脂(ア
クリル系重合体) 17重量部、粘着付与剤(テルペン樹脂) 26重量部
であった。

(感熱性粘着シートの作製)

上記で調製した感熱性粘着剤を秤量 84.9 g/m^2 の片アート紙の
20 原紙面(裏面)及び厚さ $25 \mu\text{m}$ の表面をコロナ放電処理したPETフ
ィルムに、バーコーターを用いて乾燥後の塗工量が 12 g/m^2 となる
ように塗工し、 40°C で2分間乾燥させて感熱性粘着シートを得た。

性能試験

(接着強度、透明性)

25 PETフィルムに塗工して得られた感熱性粘着シートを幅 25 mm 、
長さ 125 mm の大きさに切断して試験片とした。この試験片を 140

℃で30秒間加熱して粘着性を発現させ、ガラス板〔岩城硝子（株）製、Micro Slide Glass 白緑磨〕上に置き、ゴムロールで2kgの荷重をかけて1往復することにより貼付した。これを23℃、50%RHの雰囲気下に放置し、1日後、1ヶ月後、3ヶ月後に接着強度試験を行った。
5。接着強度試験は、引張り試験機（オリエンテック社製、テンシロンUCT-5T）を使用して、引張り速度300mm/分、剥離角度180°で接着力を測定した。また透明性を目視で確認した。その結果を表5に示す。

（耐ブロッキング性）

10 片アート紙に塗工して得られた感熱性粘着シート4枚をアート紙の光沢面（表面）と感熱性粘着剤を塗工した面（裏面）とが接するように重ね、500gf/cm²の荷重をかけて40℃の雰囲気下に24時間放置した後、以下の基準で耐ブロッキング性の評価を行った。その結果を表5に示す。

- 15 5：剥離抵抗なく剥離した。
4：剥離時に若干音を発しながら剥離した。
3：剥離時に連続的に音を発しながら剥離した。
2：剥離時に紙の繊維が一部粘着層に残った。
1：ブロッキングにより紙が破れた。

20

25

表 5

	接着強度 (gf/25mm)			透明性			耐ブロッ キング性
	1 日後	1 ヶ月後	3 ヶ月後	1 日後	1 ヶ月後	3 ヶ月後	
実施例E1	1 2 6 0	1 1 5 0	1 1 3 0	透明	透明	透明	5
実施例E2	1 1 8 0	1 0 7 0	1 0 5 0	透明	透明	透明	5
比較例E1	9 6 0	0	0	透明	不透明	不透明	3

表 5 の結果から、比較例 E 1 の感熱性粘着シートは 1 ヶ月後に固体可
 10 塑剤が再結晶化して不透明になり、接着強度が 0 になってしまうのに対
 して、実施例 E 1 ～ E 2 の感熱性粘着シートは、3 ヶ月後でも高い透明
 性、接着強度を維持しており、また、耐ブロッキング性に優れているこ
 15 とが分かる。

実施例 F 1

(固体可塑剤水分散液の調製)

固体可塑剤としてトリメチルヒドロキノンジアセテート（融点：1
 0 9℃）1 0 0 重量部、分散剤としてアニオン系界面活性剤（ポリカル
 20 ボン酸アンモニウム塩）1 5 重量部及び水 8 0 重量部を混合し、ボール
 ミルを用いて平均粒子径が 2 . 2 μ m になるまで粉砕することにより、
 トリメチルヒドロキノンジアセテートの水分散液を得た。

一方、固体可塑剤としてジシクロヘキシルフタレート（融点：6 5℃
 ）1 0 0 重量部、分散剤としてアニオン系界面活性剤（ポリカルボン酸
 25 アンモニウム塩）1 5 重量部及び水 8 0 重量部を混合し、ボールミルを
 用いて平均粒子径が 2 . 2 μ m になるまで粉砕することにより、ジシク

ロヘキシルフタレートの水分散液を得た。

(感熱性粘着剤の調製)

上記で調製した2種の固体可塑剤水分散液を、固形分重量比で、トリ
メチルハイドロキノンジアセテート：ジシクロヘキシルフタレート＝5
5 0：50となるように配合した固体可塑剤水分散液中に、熱可塑性樹脂
としてのアクリル系重合体（2-エチルヘキシルアクリレートースチレ
ン-アクリル酸共重合体、ガラス転移温度 T_g ：25℃）の水系エマル
ジョン、粘着付与剤としてのテルペン樹脂の水系分散液及び水を加えて
均一になるまで攪拌し、固形分濃度50重量%の感熱性粘着剤を得た。
10 このときの配合比は、固体可塑剤100重量部に対して熱可塑性樹脂（
アクリル系重合体）17重量部、粘着付与剤（テルペン樹脂）26重量
部であった。

(感熱性粘着シートの作製)

上記で調製した感熱性粘着剤を秤量84.9 g/m²の片アート紙の
15 原紙面（裏面）及び厚さ25 μmの表面をコロナ放電処理したポリエチ
レンテレフタレートフィルム（以下、単に「PETフィルム」ともいう
）に、バーコーターを用いて乾燥後の塗工量が12 g/m²となるよう
に塗工し、40℃で2分間乾燥させて感熱性粘着シートを得た。

比較例 F 1

20 (感熱性粘着剤の調製)

実施例 F 1 で調製したジシクロヘキシルフタレートの水分散液中に、
熱可塑性樹脂としてのアクリル系重合体（2-エチルヘキシルアクリレ
ートースチレン-アクリル酸共重合体、ガラス転移温度 T_g ：25℃）
の水系エマルジョン、粘着付与剤としてのテルペン樹脂の水系分散液及
25 び水を加えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度50重量%の感熱性粘
着剤を得た。このときの配合比は、固体可塑剤（ジシクロヘキシルフタ

レート) 100重量部に対して熱可塑性樹脂(アクリル系重合体) 17重量部、粘着付与剤(テルペン樹脂) 26重量部であった。

(感熱性粘着シートの作製)

5 上記で調製した感熱性粘着剤を秤量 84.9 g/m^2 の片アート紙の原紙面(裏面)及び厚さ $25\text{ }\mu\text{m}$ の表面をコロナ放電処理したPETフィルムに、バーコーターを用いて乾燥後の塗工量が 12 g/m^2 となるように塗工し、 40°C で2分間乾燥させて感熱性粘着シートを得た。

性能試験

(接着強度、透明性)

10 PETフィルムに塗工して得られた感熱性粘着シートを幅 25 mm 、長さ 125 mm の大きさに切断して試験片とした。この試験片を 140°C で30秒間加熱して粘着性を発現させ、ガラス板[岩城硝子(株)製、Micro Slide Glass 白緑磨]上に置き、ゴムロールで 2 kg の荷重をかけて1往復することにより貼付した。これを 23°C 、 $50\%\text{ RH}$ の雰囲気下に放置し、1日後、1ヶ月後、3ヶ月後に接着強度試験を行った。
15 接着強度試験は、引張り試験機(オリエンテック社製、テンシロンUCT-5T)を使用して、引張り速度 300 mm/分 、剥離角度 180° で接着力を測定した。また透明性を目視で確認した。その結果を表6に示す。

20 (耐ブロッキング性)

片アート紙に塗工して得られた感熱性粘着シート4枚をアート紙の光沢面(表面)と感熱性粘着剤を塗工した面(裏面)とが接するように重ね、 500 gf/cm^2 の荷重をかけて 40°C の雰囲気下に24時間放置した後、以下の基準で耐ブロッキング性の評価を行った。その結果を
25 表6に示す。

5 : 剥離抵抗なく剥離した。

4 : 剥離時に若干音を発しながら剥離した。

3 : 剥離時に連続的に音を発しながら剥離した。

2 : 剥離時に紙の繊維が一部粘着層に残った。

1 : ブロッキングにより紙が破れた。

5

表 6

	接着強度 (gf/25mm)			透明性			耐ブロッ キング性
	1 日後	1 ヶ月後	3 ヶ月後	1 日後	1 ヶ月後	3 ヶ月後	
実施例F1	1 1 6 0	1 0 5 0	1 0 3 0	透明	透明	透明	5
比較例F1	9 6 0	0	0	透明	不透明	不透明	3

10

表 6 の結果から、比較例 F 1 の感熱性粘着シートは 1 ヶ月後に固体可
 15 塑剤が再結晶化して不透明になり、接着強度が 0 になってしまうのに対
 して、実施例 F 1 の感熱性粘着シートは、3 ヶ月後でも高い透明性、接
 着強度を維持しており、また、耐ブロッキング性に優れていることが分
 かる。

実施例 G 1

(熱可塑性樹脂の合成)

20 攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗、窒素導入管及び温度計を備えた 1 0
 0 0 m l の反応容器に、イオン交換水 3 6 0 部、界面活性剤（花王（株）
 製、エマルゲン 9 3 5）1 7 部、メチルメタクリレート（MMA）3
 4 2 部、n-ブチルアクリレート（BA）1 0 1 部、およびエポキシ化
 25 合物（油化シェルエポキシ（株）製、エピコート 8 2 8）3 9 部の混合
 物のうち、2 0 重量%を仕込み、攪拌しながら 7 0 °C に加温した。前記
 混合物の残り 8 0 重量%および過硫酸カリウム 2 . 8 部を、約 2 時間か

けて反応容器に滴下した。さらに2時間反応を継続して重合反応を完結させ、エマルジョンを得た。

5 攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗、窒素導入管及び温度計を備えた1000ml反応容器に、前記エマルジョン140部、イオン交換水266部を仕込み、攪拌しながら70℃に加温した。BA26部、MMA21部、ジエチルアミノエチルメタクリレート2.5部およびアクリル酸1.5部の混合物および過硫酸カリウム0.5部を、2時間かけて反応容器に滴下した。さらに2時間反応を継続して重合反応を完結させ、アクリルエポキシ系エマルジョンを得た（固形分濃度30重量%、pH4.8、粘度6mP・s（30℃））。このエマルジョンにアンモニアを加え、pH8.0とした。

（感熱性粘着剤の調製）

15 固体可塑剤として、フタル酸ジシクロヘキシル100部、分散剤としてアニオン系界面活性剤12部、水70部を混合し、ボールミルを用いて平均粒子径2.2μmになるまで粉碎し、フタル酸ジシクロヘキシルの水分散液を得た。

この分散液中に、上記で得られた熱可塑性樹脂、粘着付与剤としてテルペン系粘着付与剤の水系分散液と水を混合して均一になるまで攪拌し、固形分濃度45重量%の感熱性粘着剤を得た。この時の配合比は、固体可塑剤100部に対して熱可塑性樹脂26部、粘着付与剤17部であった。

（感熱性粘着シートの作製）

25 上記で調製した感熱性粘着剤を厚さ25μmのコロナ処理済みポリエチレンテレフタレートフィルム（以下、単にPETフィルムという場合がある）にバーコーターを用いて乾燥後の塗工量が12g/m²になるよう塗工し、40℃で2分間乾燥して、感熱性粘着シートを得た。

比較例 G 1

(感熱性粘着剤の調製)

実施例 G 1 と同様にして調製したフタル酸ジシクロヘキシルの水分散液中に、アクリル系共重合体の水系エマルジョン (MMA-B A-アクリル酸の共重合体、ガラス転移温度 (T_g) : 25°C)、粘着付与剤としてテルペン系粘着付与剤の水系分散液と水を混合して均一になるまで攪拌し、固形分濃度 47 重量%の感熱性粘着剤を得た。この時の配合比は、固体可塑剤 100 部に対して熱可塑性樹脂 26 部、粘着付与剤 17 部であった。

10 (感熱性粘着シートの作製)

上記で調製した感熱性粘着剤を PET フィルムにバーコーターを用いて乾燥後の塗工量が 12 g/m^2 になるよう塗工し、 40°C で 2 分間乾燥して、感熱性粘着シートを得た。

性能試験

15 実施例及び比較例で得られた感熱性粘着シートの特性を次のようにして評価した。結果を表 7 に示す。

(接着強度)

感熱性粘着シートを幅 25 mm、長さ 125 mm の試験片に切り、 120°C で 30 秒間活性化した後、ガラス板 (岩城硝子 (株) 製、Micro Slide Glass 白縁磨) 及びステンレス鋼板上に載せ、ゴムロールで 2 kg の荷重をかけて 1 往復することにより貼付した。これを 23°C 、50 % RH の雰囲気下に 1 日放置後、引張試験機 (オリエンテック社製、テンシロン UCT-5 T) を使用して、引張り速度 300 mm/分 、剥離角度 180° で接着力 ($\text{gf}/25\text{ mm}$) を測定した。

25 (保持力)

接着強度の場合と同様にして 2 枚の試験片を活性化した後、糊付け部

が 25 mm^2 になるよう 2 枚の試験片の粘着剤層を重ね、ゴムロールで 2 kg の荷重をかけて 1 往復することにより貼り合せた。 23°C 、 50% RH の雰囲気下に 30 分放置後、JIS Z 0237 に準じて保持力（分）を測定した。

5 (耐水性)

接着強度の場合と同様にして試験片を活性化した後、ガラス板に貼着し、 23°C 、 50% RH の雰囲気下に 1 日放置後、 23°C の水に 2 日間浸漬させたときの状態を以下の基準で判定した。

○：変化が見られなかった。

10 △：塗工物の一部に浮きが見られた。

×：塗工物が剥離した。

表 7

15

	接着強度 (gf/25mm)		保持力	耐水性
	対ガラス	対ステンレス		
実施例 G1	1180	1550	16 分以上	○
比較例 G1	650	800	6 分	×

20 表 7 から明らかなように、実施例で得られた感熱性粘着性シートは、特に金属に対する優れた接着強度を有しており、且つ保持力、耐水性に優れている。

実施例 H 1

(固体可塑剤水分散液の調製)

25 固体可塑剤として、ジシクロヘキシルフタレート 100 部、分散剤としてアニオン系界面活性剤（ポリカルボン酸アンモニウム塩）12 部、

水 70 部を混合し、ボールミルを用いて平均粒子径 $2.2 \mu\text{m}$ になるまで粉碎し、ジシクロヘキシルフタレートの水分散液を得た。

(熱可塑性樹脂エマルジョンの調製)

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、窒素導入管及び温度計を備えた
5 2 リットルの反応容器に、イソプロピルアルコール（以下、「IPA」と略する）219 部を入れ、攪拌しながらアゾイソブチロニトリル（以下「AIBN」と略する）0.62 部を加えて溶解し、80℃に加温した。共重合成分として、メチルメタクリレート135.7 部、*n*-ブチルアクリレート98.7 部、アクリル酸7.4 部及び3-メタクリロキシ
10 シプロピルトリメトキシシラン（日本ユニカー社製、A-174）2.8 部を混合し、滴下ロートを用いて約4 時間かけて反応容器に滴下した。滴下終了後、追加触媒としてAIBN 0.25 部をIPA 25 部に溶解して、反応容器に滴下し、さらに2 時間反応を続けた。重合反応終了後、攪拌を続けながら、25 重量%アンモニア水7.0 部を反応容器に
15 加え、水705 部を約2 時間かけて反応容器に滴下してエマルジョン化した。エマルジョン化後、ロータリーエバポレータを用いてIPAを蒸発させ、目的の熱可塑性樹脂エマルジョンを得た。このエマルジョンの固形分濃度は47 重量%、熱可塑性樹脂（メチルメタクリレート-*n*-ブチルアクリレート-アクリル酸-3-メタクリロキシシプロピルトリメ
20 トキシシラン共重合体）の重量平均分子量（ M_w ）は250 万、ガラス転移温度（ T_g ）は25℃であった。

(感熱性粘着剤の調製)

上記で調製した固体可塑剤水分散液中に、上記で調製した加水分解性シリル基を含有するアクリル系重合体の水系エマルジョン、粘着付与剤
25 としてテルペン系粘着付与剤の水系分散液と水を混合して均一になるまで攪拌し、固形分濃度52 重量%の感熱性粘着剤を得た。この時の配合

比は、固体可塑剤 100 部に対して熱可塑性樹脂 26 部、粘着付与剤 17 部であった。

(感熱性粘着シートの作製)

上記で調製した感熱性粘着剤を厚さ 25 μm のコロナ処理済みポリエチレンテレフタレートフィルム (以下、単に PET フィルムという場合がある) にバーコーターを用いて乾燥後の塗工量が 12 g/m^2 になるよう塗工し、40 $^{\circ}\text{C}$ で 2 分間乾燥して、感熱性粘着シートを得た。

実施例 H 2

(固体可塑剤水分散液の調製)

10 固体可塑剤として、ビス (シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル) フタレート (融点 93 $^{\circ}\text{C}$) 100 部、分散剤としてアニオン系界面活性剤 (ポリカルボン酸アンモニウム塩) 12 部、水 70 部を混合し、ボールミルを用いて平均粒子径 2.8 μm になるまで粉砕することにより、ビス (シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル) フタレート
15 トの水分散液を得た。

(熱可塑性樹脂エマルジョンの調製)

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、窒素導入管及び温度計を備えた 2 リットルの反応容器に、IPA 219 部を入れ、攪拌しながら AIBN 0.62 部を加えて溶解し、80 $^{\circ}\text{C}$ に加温した。共重合成分として
20 、メチルメタクリレート 45.2 部、n-ブチルアクリレート 105.5 部、スチレン 90.4 部、アクリル酸 7.4 部及び 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (日本ユニカー社製、A-174) 3.5 部を混合し、滴下ロートを用いて約 4 時間かけて反応容器に滴下した。滴下終了後、追加触媒として AIBN 0.25 部を IPA 25 部に溶
25 解して、反応容器に滴下し、さらに 2 時間反応を続けた。重合反応終了後、攪拌を続けながら、25 重量% アンモニア水 7.0 部を反応容器に

加え、水 705 部を約 2 時間かけて反応容器に滴下してエマルジョン化した。エマルジョン化後、ロータリーエバポレータを用いて IPA を蒸発させ、目的の熱可塑性樹脂エマルジョンを得た。このエマルジョンの固形分濃度は 52 重量%、熱可塑性樹脂（メチルメタクリレート-*n*-ブチルアクリレート-スチレン-アクリル酸-3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン共重合体）の重量平均分子量（*M_w*）は 230 万、ガラス転移温度（*T_g*）は 23℃であった。

（感熱性粘着剤の調製）

上記で調製した固体可塑剤水分散液中に、上記で調製した加水分解性シリル基を含有するアクリル系重合体の水系エマルジョン、粘着付与剤としてロジン系粘着付与剤の水系分散液と水を混合して均一になるまで攪拌し、固形分濃度 55 重量%の感熱性粘着剤を得た。この時の配合比は、固体可塑剤 100 部に対して熱可塑性樹脂 26 部、粘着付与剤 17 部であった。

15 （感熱性粘着シートの作製）

上記で調製した感熱性粘着剤を厚さ 25 μm のコロナ処理済み PET フィルムにバーコーターを用いて乾燥後の塗工量が 12 g/m² になるよう塗工し、40℃で2分間乾燥して、感熱性粘着シートを得た。

比較例 H1

20 [感熱性粘着剤の調製]

実施例 H1 と同様にして調製したジシクロヘキシルフタレータの水分散液中に、アクリル系重合体の水系エマルジョン（メチルメタクリレート-*n*-ブチルアクリレート-アクリル酸の共重合体、重量平均分子量（*M_w*）：22 万、ガラス転移温度（*T_g*）：15℃）、粘着付与剤としてテルペン系粘着付与剤の水系分散液と水を混合して均一になるまで攪拌し、固形分濃度 52 重量%の感熱性粘着剤を得た。この時の配合比

は、固体可塑剤 100 部に対して熱可塑性樹脂 26 部、粘着付与剤 17 部であった。

(感熱性粘着シートの作製)

上記で調製した感熱性粘着剤を PET フィルムにバーコーターを用いて乾燥後の塗工量が 12 g/m^2 になるよう塗工し、 40°C で 2 分間乾燥して、感熱性粘着シートを得た。

性能試験

実施例及び比較例で得られた感熱性粘着シートの特性を次のようにして評価した。結果を表 8 に示す。

10 (接着強度)

感熱性粘着シートを幅 25 mm、長さ 125 mm の試験片に切り、 120°C で 30 秒間活性化した後、ガラス板 (岩城硝子 (株) 製、Micro Slide Glass 白縁磨) 上に載せ、ゴムロールで 2 kg の荷重をかけて 1 往復することにより貼付した。これを 23°C 、50% RH の雰囲気下に
15 1 日放置後、引張試験機 (オリエンテック社製、テンシロン UCT-5 T) を使用して、引張り速度 300 mm/分 、剥離角度 180° で接着力 ($\text{gf}/25 \text{ mm}$) を測定した。

(保持力)

接着強度の場合と同様にして 2 枚の試験片を活性化した後、糊付け部
20 が 25 mm^2 になるよう 2 枚の試験片の粘着剤層を重ね、ゴムロールで 2 kg の荷重をかけて 1 往復することにより貼り合せた。 23°C 、50% RH の雰囲気下に 30 分放置後、JIS Z 0237 に準じて保持力 (分) を測定した。

(耐水性)

25 接着強度の場合と同様にして試験片を活性化した後、ガラス板に貼着し、 23°C 、50% RH の雰囲気下に 1 日放置後、 23°C の水に 2 日間

浸漬させたときの状態を以下の基準で判定した。

○：変化が見られなかった。

△：塗工物の一部に浮きが見られた。

×：塗工物が剥離した。

5

表 8

	接着強度 (gf/25mm)	保持力	耐水性
実施例H1	1 0 5 0	1 6 分以上	○
実施例H2	1 1 3 0	1 6 分以上	○
比較例H1	8 0 0	6 . 5 分	×

10

表 8 から明らかなように、実施例で得られた感熱性粘着性シートは、比較例のシートに比較して、接着強度、保持力、耐水性に優れていることが分かる。

15

実施例 I 1

(固体可塑剤水分散液の調製)

20

固体可塑剤として、フタル酸ジシクロヘキシル 1 0 0 部、分散剤としてアニオン系界面活性剤 1 2 部、水 7 0 部を混合し、ボールミルを用いて平均粒子径 2 . 2 μ m になるまで粉碎し、フタル酸ジシクロヘキシルの水分散液を得た。

(熱可塑性樹脂の合成)

25

攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗、窒素導入管及び温度計を備えた 2 リットルの反応容器に、イオン交換水 3 5 部、初期添加乳化剤として α -スルホ- ω -[2-(1-プロペニル)-4-ソニルフェノキシ]ポリオキシエチレン (n = 1 0) アンモニウム塩 (第一工業製薬 (株) 製「

アクアロンHS-10」) 0.11部、重合開始剤として過硫酸アンモニウム (APS) 0.33部を仕込み、内温を80℃に昇温させた。

一方、別の容器にイオン交換水30部、乳化剤として「アクアロンHS-10」7.9部を仕込み、攪拌して溶解し、次いでこれに2-エチルヘキシルアクリレート (2EHA) 38部、スチレン (St) 60部、
5 アクリル酸 (AA) 2部からなる単量体混合物を加えて30分攪拌し、単量体プレミックスを得た。

反応器の内容物を窒素気流下に攪拌し、内容物温度を80℃に保ちながら、上記単量体プレミックスとAPSの3.8重量%水溶液5.7部
10 を、逐次添加して重合を開始させ、約3時間重合反応を行なった。重合反応終了後、同温度でさらに約1時間攪拌を継続してから、60℃に冷却した。その後、重合開始剤として、t-ブチルハイドロパーオキシド (日本油脂 (株) 製「パーブチルH-69」) の12重量%水溶液2
.. 85部を15分ずつ2回添加し、同時に還元剤としてナトリウム・ホルムアルデヒド・スルホキレート (住友精化 (株) 製「レドールC」
15) 9重量%水溶液1.375部を15分ずつ4回添加した。還元剤の添加終了後、同温度で30分間攪拌を継続してから冷却し、アクリル系共重合体エマルジョンを得た。この分散液の固形分濃度は56重量%、
pH=2.1、粘度110cps (30℃)、平均粒子径0.15μmで
20 あった。また、このアクリル系共重合体の重量平均分子量 (Mw) は20万、ガラス転移温度 (Tg) は22℃であった。なお、アクリル系共重合体の重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で測定した。

(感熱性粘着剤の調製)

25 上記で調製したフタル酸ジシクロヘキシルの水分散液中に、熱可塑性樹脂として上記で得たアクリル系共重合体の水系エマルジョン、粘着付

与剤としてテルペン系粘着付与剤の水系分散液と水を混合して均一になるまで攪拌し、固形分濃度 4.7 重量%の感熱性粘着剤を得た。この時の配合比は、固体可塑剤 100 部に対して熱可塑性樹脂 26 部、粘着付与剤 1.7 部であった。

5 (感熱性粘着シートの作製)

上記で調製した感熱性粘着剤を厚さ 25 μm のコロナ処理済みポリエチレンテレフタレートフィルム（以下、単に PET フィルムという場合がある）にバーコーターを用いて乾燥後の塗工量が 12 g/m^2 になるよう塗工し、40℃で2分間乾燥して、感熱性粘着シートを得た。

10 比較例 I 1

(熱可塑性樹脂の調製)

重合時の温度を 90℃、重合時に単量体プレミックスと同時に逐次添加する APS 水溶液の濃度を 10 重量%（APS 水溶液の添加量：5.7 部）とする以外は、実施例 I 1 と同様にしてアクリル系共重合体エマルジョンを調製した。その結果、得られたアクリル系共重合体の重量平均分子量 (M_w) は 5 万、ガラス転移温度 (T_g) は 23℃であった。

(感熱性粘着剤の調製)

実施例 I 1 と同様調製したフタル酸ジシクロヘキシルの水分散液中に、熱可塑性樹脂として上記で得たアクリル系共重合体の水系エマルジョン、粘着付与剤としてテルペン系粘着付与剤の水系分散液と水を混合して均一になるまで攪拌し、固形分濃度 4.7 重量%の感熱性粘着剤を得た。この時の配合比は、固体可塑剤 100 部に対して熱可塑性樹脂 26 部、粘着付与剤 1.7 部であった。

(感熱性粘着シートの作製)

25 上記で調製した感熱性粘着剤を PET フィルムにバーコーターを用いて乾燥後の塗工量が 12 g/m^2 になるように塗工し、40℃で2分間

乾燥して、感熱性粘着シートを得た。

比較例 I 2

(熱可塑性樹脂の調製)

重合時の温度を 70℃、重合時に単量体プレミックスと同時に逐次添加する A P S 水溶液の濃度を 2 重量% (A P S 水溶液の添加量: 5.7 部) とする以外は、実施例 I 1 と同様にしてアクリル系共重合体エマルジョンを調製した。その結果、得られたアクリル系共重合体の重量平均分子量 (Mw) は 70 万、ガラス転移温度 (Tg) は 19℃であった。

(感熱性粘着剤の調製)

実施例 I 1 と同様に調製したフタル酸ジシクロヘキシルの水分散液中に、熱可塑性樹脂として上記で得たアクリル系共重合体の水系エマルジョン、粘着付与剤としてテルペン系粘着付与剤の水系分散液と水を混合して均一になるまで攪拌し、固形分濃度 47 重量%の感熱性粘着剤を得た。この時の配合比は、固体可塑剤 100 部に対して熱可塑性樹脂 26 部、粘着付与剤 17 部であった。

(感熱性粘着シートの作製)

上記で調製した感熱性粘着剤を P E T フィルムにバーコーターを用いて乾燥後の塗工量が 12 g / m² になるように塗工し、40℃で2分間乾燥して、感熱性粘着シートを得た。

20 性能試験

実施例及び比較例で得られた感熱性粘着シートの特性を次のようにして評価した。結果を表 9 に示す。

(接着強度)

感熱性粘着シートを幅 25 mm、長さ 125 mm の試験片に切り、120℃で30秒間活性化した後、ガラス板 (岩城硝子 (株) 製、Micro Slide Glass 白縁磨) 上に載せ、ゴムロールで 2 kg の荷重をかけて1

往復することにより貼付した。これを、23℃、50%RHの雰囲気下に1日又は6ヶ月放置後、引張試験機（オリエンテック社製、テンシロンUCT-5T）を使用して、引張り速度300mm/分、剥離角度180°で接着力（gf/25mm）を測定した。

5 (剥離性試験)

上記の接着強度試験と同様にして感熱性粘着シートをガラス板に貼付し、1日又は6ヶ月放置後、試験片を手で剥離し、以下の基準で剥離性を判定した。

○：ガラス面に粘着剤が残ることなく、剥離した。

10 △：ガラス面に一部粘着剤が残り、剥離した。

×：試験前にすでに剥離していた。または、基材シートが破れた。

表 9

	接着強度(gf/25mm)		剥離状態	
	1日後	6ヶ月後	1日後	6ヶ月後
実施例I1	450	430	○	○
比較例I1	120	0	△	×
比較例I2	570	1000以上	○	×

表9から明らかなように、実施例で得られた感熱性粘着性シートは、加熱して粘着性を発現させた後、被着体に貼付した場合、その貼付から1日後及び6ヶ月経過時点において、実用上問題のない接着強度を有しており、かつガラスに粘着剤を残すことなく剥離することができる。これに対して、比較例I1の感熱性粘着シートは、接着強度が小さく、6

ヶ月後には放置するだけでガラス面から剥離してしまい、実用に耐え得るものでないことが分かる。また、比較例 I 2 の感熱性粘着シートは、1 日後では実施例 I 1 のシートより接着強度が少し大きい程度だが、6 ヶ月後では接着強度が非常に大きくなり、実質的に剥がすことが不可能となっている。

実施例 J 1

(固体可塑剤水分散液の調製)

固体可塑剤としてのフタル酸ジシクロヘキシル 100 部と、分散剤としてアニオン系界面活性剤（ポリカルボン酸アンモニウム塩）2.4 部と、水 80 部とを混合し、ボールミルを用いて平均粒子径 2.2 μm になるまで粉碎し、フタル酸ジシクロヘキシルの水分散液を得た。

(水性感熱性粘着剤の調製)

上記で調製したフタル酸ジシクロヘキシルの水分散液中に、熱可塑性樹脂としてアクリル系重合体の水系エマルジョン（2-エチルヘキシルアクリレート-メチルメタクリレート-アクリル酸の共重合体、ガラス転移温度 T_g : 5 $^{\circ}\text{C}$ ）、粘着付与剤としてテルペン系粘着付与剤の水系分散液及び水を混合して均一になるまで攪拌し、濃度 50 重量%の水性感熱性粘着剤を得た。このときの配合比は、固体可塑剤 100 部に対して熱可塑性樹脂 26 部、粘着付与剤 17 部であった。本実施例における水性感熱性粘着剤の組成を表 10 に示した。

(感熱性粘着シート)

上記で調製した水性感熱性粘着剤を坪量 84.9 g/m^2 の片アート紙の原紙面にバーコーターを用いて乾燥後の塗工量が 12 g/m^2 になるよう塗工し、40 $^{\circ}\text{C}$ で 2 分間乾燥して、実施例 J 1 の感熱性粘着シートを得た。

比較例 J 1

(水性感熱性粘着剤の調製)

実施例 J 1 で調製したフタル酸ジシクロヘキシルの水分散液中に、熱可塑性樹脂としてアクリル系重合体の水系エマルジョン（2-エチルヘキシルアクリレート-メチルメタクリレート-アクリル酸の共重合体、
 5 ガラス転移温度 T_g : 5°C ）、粘着付与剤としてロジン系粘着付与剤の水系分散液及び水を混合して均一になるまで攪拌し、濃度 50 重量%の水性感熱性粘着剤を得た。このときの配合比は、固体可塑剤 100 部に対して熱可塑性樹脂 53 部、粘着付与剤 13 部であった。本比較例における水性感熱性粘着剤の組成を表 10 に示した。

10 (感熱性粘着シート)

上記で調製した水性感熱性粘着剤を坪量 84.9 g/m^2 の片アート紙の原紙面にバーコーターを用いて乾燥後の塗工量が 12 g/m^2 になるよう塗工し、 40°C で 2 分間乾燥して、比較例 J 1 の感熱性粘着シートを得た。

15

表 10

		実施例 J1	比較例 J1
アクリル系熱可塑性樹脂 ¹⁾		26	53
粘着付与剤	テルペン樹脂	17	—
	ロジン誘導体	—	13
固体可塑剤 (フタル酸ジシクロヘキシル)		100	100
アニオン系界面活性剤		2.4	2.4

単位：重量部

1) 2-エチルヘキシルアクリレート-メチルメタクリレート-アクリル酸の共重合体
 (ガラス転移温度 T_g : 5°C)

20

感熱性粘着シートの特性評価

実施例 J 1 及び比較例 J 1 で得られた感熱性粘着シートの特性を以下のようにして評価した。

(接着強度試験)

5 得られた感熱性粘着シートを幅 25 mm、長さ 125 mm に切り、試験片とした。この試験片を 120℃ で 3.0 秒間加熱して粘着性を発現させた後、ガラス板（岩城硝子（株）製、Micro Slide Glass 白緑磨）に粘着し、ゴムロールで 2 kg の荷重をかけて 1 往復することにより貼付した。

10 これを 23℃、60℃RH の雰囲気下に放置し、1 日後及び 6 ヶ月後に接着強度試験を行った。接着強度試験は、引張試験機（オリエンテック社製、テンシロン UCT-T）を使用して、引張り速度 300 mm/分、剥離角度 180° で接着力を測定することにより行った。その結果を表 11 に示した。

15 (耐ブロッキング性試験)

得られた感熱性粘着シートに 500 g/cm² の荷重をかけて 45℃ の雰囲気下に 24 時間放置後、これを剥離したときの剥離性から耐ブロッキング性を判断した。評価基準は以下のとおりである。その結果を表 11 に示した。

20 5：剥離抵抗なく剥離した。

4：剥離時に若干音を発しながら剥離した。

3：剥離時に連続的に音を発しながら剥離した。

2：剥離時に紙の繊維が一部粘着層に残った。

1：ブロッキングにより紙が破れた。

25 (融点降下)

実施例 J 1 及び比較例 J 1 で調製した水性感熱性粘着剤を、それぞれ

厚さ75 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム上にバーコーターを用いて塗工した。塗工量は乾燥後において12g/m²となるように設定した。これを40℃で2分間加熱した後、感熱性粘着剤層をそれぞれかき取り、示差走査型熱量計を用いて20℃/分の昇温速度で示差熱分析を行った。同様に、固体可塑剤（フタル酸ジシクロヘキシル）そのものについて、示差走査型熱量計を用いて20℃/分の昇温速度で示差熱分析を行い、その吸熱ピークを固体可塑剤の融点とした。

実施例J1及び比較例J1の感熱性粘着剤層をかき取ったものの示差熱分析のチャートには、固体可塑剤と粘着付与剤の吸熱ピークが現れたが、そのうちの固体可塑剤に対応する吸熱ピーク温度を「感熱性粘着剤層における固体可塑剤の融点」とした。そして、これらの融点に基づき、以下の式により融点降下を求め、その結果を表11に示した。

$$\text{融点降下} = (\text{固体可塑剤の融点}) - (\text{感熱性粘着剤層における固体可塑剤の融点})$$

表11

	接着強度(gf/25mm)	耐ブロッキング性	融点降下
実施例J1	450	5	1.8℃
比較例J1	570	1	4.2℃

表11から明らかなように、実施例J1の感熱性粘着シートでは、感熱性粘着剤層における固体可塑剤の融点降下は1.8℃であり3℃未満であるのに対して、比較例J1の感熱性粘着シートでは、感熱性粘着剤層における固体可塑剤の融点降下は3℃以上となっている。接着強度は、実施例J1のシートと比較例J1のシートとは同レベルであるが、耐ブロッキング性は、実施例J1のシートの方が比較例J1のシートより

優れていることが分かる。

実施例 K 1

(固体可塑剤水分散液の調製)

固体可塑剤として、フタル酸ジシクロヘキシル 100 部、分散剤として
5 アニオン系界面活性剤（ポリカルボン酸アンモニウム塩）12 部及び
水 80 部を混合し、ボールミルを用いて平均粒子径 $2.2 \mu\text{m}$ になるま
で粉碎し、フタル酸ジシクロヘキシルの水分散液を得た。

(感熱性粘着剤の調製)

上記で調製したフタル酸ジシクロヘキシルの水分散液中に、熱可塑性
10 樹脂としてアクリル系重合体の水系エマルジョン（2-エチルヘキシル
アクリレート-メチルメタクリレート-アクリル酸の共重合体、ガラス
転移温度 T_g : 5°C ）、粘着付与剤としてテルペン系粘着付与剤の水系
分散液及び水を混合して均一になるまで攪拌し、濃度 50 重量%の感熱
性粘着剤のエマルジョンを得た。このときの配合比は、固体可塑剤 10
15 0 部に対して熱可塑性樹脂 26 部、粘着付与剤 17 部であった。本実施
例における感熱性粘着剤の組成を表 12 に示した。

(感熱性粘着シート)

上記で調製した感熱性粘着剤のエマルジョンを坪量 84.9 g/m^2
の片アート紙の原紙面にバーコーターを用いて乾燥後の塗工量が 12 g
20 m^2 になるよう塗工し、 40°C で 2 分間乾燥して、実施例 K 1 の感熱
性粘着シートを得た。

比較例 K 1

(感熱性粘着剤の調製)

実施例 K 1 で調整したフタル酸ジシクロヘキシルの水分散液中に、熱
25 可塑性樹脂としてアクリル系重合体の水系エマルジョン（2-エチルヘ
キシルアクリレート-メチルメタクリレート-アクリル酸の共重合体、

ガラス転移度 T_g : 5°C)、粘着付与剤としてロジン系粘着付与剤の水
系分散液及び水を混合して均一になるまで攪拌し、濃度 50 重量%の感
熱性粘着剤のエマルジョンを得た。このときの配合比は、固体可塑剤 1
00 部に対して熱可塑性樹脂 53 部、粘着付与剤 13 部であった。本比
5 較例における感熱性粘着剤の組成を表 12 に示した。

(感熱性粘着シート)

上記で調製した感熱性粘着剤のエマルジョンを坪量 84.9 g/m^2
の片アート紙の原紙面にバーコーターを用いて乾燥後の塗工量が 12 g
 m^2 になるように塗工し、 40°C で2分間乾燥して、比較例 K1 の感
10 熱性粘着シートを得た。

比較例 K2

(感熱性粘着剤の調製)

実施例 K1 で調製したフタル酸ジシクロヘキシルの水分散液中に、熱
可塑性樹脂としてアクリル系重合体の水系エマルジョン (2-エチルヘ
15 キシルアクリレート-メチルメタクリレート-アクリル酸の共重合体、
ガラス転移度 T_g : 5°C)、粘着付与剤として石油樹脂系粘着付与剤の
水系分散液及び水を混合して均一になるまで攪拌し濃度 50 重量%の感
熱性粘着剤のエマルジョンを得た。このときの配合比は、固体可塑剤 1
00 部に対して熱可塑性樹脂 40 部、粘着付与剤 27 部であった。本比
20 較例における感熱性粘着剤の組成を表 12 に示した。

(感熱性粘着シート)

上記で調製した感熱性粘着剤のエマルジョンを坪量 84.9 g/m^2
の片アート紙の原紙面にバーコーターを用いて乾燥後の塗工量が 12 g
 m^2 になるよう塗工し、 40°C で2分間乾燥して、比較例 K2 の感熱
25 性粘着シートを得た。

表 1 2

		実施例K1	比較例K1	比較例K2
アクリル系熱可塑性樹脂 ¹⁾		2 6	5 3	4 0
粘着付与剤	テルペン樹脂	1 7	—	—
	ロジン誘導体	—	1 3	—
	石油樹脂	—	—	2 7
固体可塑剤 (フタル酸ジシクロヘキシル)		1 0 0	1 0 0	1 0 0
ノニオン系界面活性剤		1 2	1 2	1 2

単位：重量部

1) 2-エチルヘキシルアクリレート-メチルメタクリレート-アクリル酸の共重合体
(ガラス転移温度T_g：5℃)

感熱性粘着シートの特性評価

実施例 K 1 並びに比較例 K 1 及び K 2 で得られた感熱性粘着シートの特性を以下のようにして評価した。

(接着強度試験)

得られた感熱性粘着シートを幅 2 5 m m、長さ 1 2 5 m m に切り、試験片とした。この試験片を 1 2 0 ℃ で 3 0 秒間加熱して粘着性を発現させた後、ガラス板（岩城硝子（株）製、Micro Slide Glass 白緑磨）に粘着し、ゴムロールで 2 k g の荷重をかけて 1 往復することにより貼付した。

これを 2 3 ℃、6 0 % R H の雰囲気下に放置し、1 日後及び 6 ヶ月後に接着強度試験を行った。接着強度試験は、引張試験機（オリエンテック社製、テンシロン U C T - 5 T）を使用して、引張り速度 3 0 0 m m / 分、剥離角度 1 8 0 ° で接着力を測定することにより行った。

(剥離性試験)

上記の接着強度試験と同様にガラス板に試験片を貼付し、試験片を手で剥離し、以下の基準で剥離性を判定した。

○：ガラス面に粘着剤が残ることなく、剥離した。

△：ガラス面に一部粘着剤が残り、剥離した。

×：試験前に既に剥離していた。または、紙（基材シート）が破れた。

接着強度試験及び剥離性試験の結果を表 1 3 に示した。

表 1 3

	接着強度 (gf/25mm)		剥離状態	
	1日後	6ヶ月後	1日後	6ヶ月後
実施例K1	450	430	○	○
比較例K1	570	1000以上	○	×
比較例K2	400	0	△	×

表 1 3 から明らかなように、実施例 K 1 で得られた感熱性粘着性シートは、1 日後及び 6 ヶ月後において実用上問題のない接着強度を有しており、かつガラスに粘着剤を残すことなく剥離することができる。これに対して、比較例 K 1 の感熱性粘着シートは、1 日後では実施例 K 1 のシートより接着強度が少し大きい程度だが、6 ヶ月後では接着力が非常に大きくなっており、実質的に剥がすことが不可能となっている。また、比較例 K 2 の感熱性粘着シートは、1 日後では実施例 K 1 のシートより接着強度が少し小さい程度だが、6 ヶ月後では放置するだけで剥離してしまい、実用に耐え得るものではないことが分かる。

実施例 L 1

(固体可塑剤水分散液の調製)

固体可塑剤として、フタル酸ジシクロヘキシル 100 部、分散剤としてアニオン系界面活性剤（ポリカルボン酸アンモニウム塩）12 部及び水 80 部を混合し、ボールミルを用いて平均粒子径 $2.2 \mu\text{m}$ になるまで粉砕し、フタル酸ジシクロヘキシルの水分散液を得た。

(感熱性粘着剤の調製)

上記で調製したフタル酸ジシクロヘキシルの水分散液中に、熱可塑性樹脂としてアクリル系重合体の水系エマルジョン（2-エチルヘキシルアクリレート-メチルメタクリレート-アクリル酸の共重合体、ガラス転移度 T_g : 5°C ）、粘着付与剤としてテルペン系粘着付与剤の水系分散液及び水を混合して均一になるまで攪拌し、濃度 50 重量%の感熱性粘着剤のエマルジョンを得た。このときの配合比は、固体可塑剤 100 部に対して熱可塑性樹脂 26 部、粘着付与剤 17 部であった。本実施例における感熱性粘着剤の組成を表 14 に示した。

15 (感熱性粘着シート)

上記で調製した感熱性粘着剤のエマルジョンを坪量 84.9 g m^{-2} の片アート紙の原紙面にグラビアコーターを用いて乾燥後の塗工量が 4.5 g m^{-2} になるよう塗工し、 40°C の乾燥ゾーン（ゾーン長 12 m）で 50 m/分 の乾燥スピードで乾燥して、実施例 L1 の感熱性粘着シートを得た。

比較例 L1

(感熱性粘着剤の調製)

実施例 L1 で調製したフタル酸ジシクロヘキシルの水分散液中に、熱可塑性樹脂としてアクリル系重合体の水系エマルジョン（2-エチルヘキシルアクリレート-メチルメタクリレート-アクリル酸の共重合体、ガラス転移度 T_g : 5°C ）、粘着付与剤としてロジン系粘着付与剤の水

系分散液及び水を混合して均一になるまで攪拌し、濃度 50 重量%の感熱性粘着剤のエマルジョンを得た。このときの配合比は、固体可塑剤 100 部に対して熱可塑性樹脂 53 部、粘着付与剤 13 部であった。本比較例における感熱性粘着剤の組成を表 14 に示した。

5 (感熱性粘着シート)

上記で調製した感熱性粘着剤のエマルジョンを坪量 84.9 g/m^2 の片アート紙の原紙面にグラビアコーターを用いて乾燥後の塗工量が 8.0 g/m^2 になるよう塗工し、 40°C の乾燥ゾーン (ゾーン長 12 m) で 50 m/分 の乾燥スピードで乾燥して、比較例 L1 の感熱性粘着シートを得た。

10

表 14

15

		実施例L1	比較例L1
アクリル系熱可塑性樹脂 ¹⁾		26	53
粘着付与剤	テルペン樹脂	17	—
	ロジン誘導体	—	13
固体可塑剤 (フタル酸ジシクロヘキシル)		100	100
ノニオン系界面活性剤		12	12

20

単位：重量部

1) 2-エチルヘキシルアクリレート-メチルメタクリレート-アクリル酸の共重合体
(ガラス転移温度 T_g : 5°C)

25

感熱性粘着シートの特性評価

実施例 L1 及び比較例 L1 で得られた感熱性粘着シートの特性を以下

のようにして評価した。

(接着強度試験)

得られた感熱性粘着シートを幅 25 mm、長さ 125 mm に切り、試験片とした。この試験片を 120℃ で 30 秒間加熱して粘着性を発現させた後、ガラス板（岩城硝子（株）製、Micro Slide Glass 白緑磨）に粘着し、ゴムロールで 2 kg の荷重をかけて 1 往復することにより貼付した。

これを 23℃、60% RH の雰囲気下に放置し、5 分後、1 時間後及び 1 日後に接着強度を測定した。接着強度は、引張試験機（オリエンテック社製、テンシロン UCT-5T）を使用して、引張り速度 300 mm/分、剥離角度 180° での接着力を得ることにより測定した。

(乾燥性試験)

上述の感熱性粘着シートの作製において、グラビアコーターを用いて塗工した後、乾燥ゾーンを出た直後の粘着シートに手で触れて乾燥の程度を判定した。判定基準は以下の通りである。

○：乾燥性に問題は見られなかった。

×：乾燥不十分で、塗工液が手に付着した。

接着強度試験及び乾燥性試験の結果を表 15 に示した。

表 15

	接着強度 (gf/25mm)			乾燥状態
	5分後	1時間後	1日後	
実施例L1	240	250	270	○
比較例L1	40	70	270	×

表 15 から明らかなように、実施例 L1 で得られた感熱性粘着性シー

トは、塗工量が少ないにもかかわらず、5分後、1時間後及び1日後の何れにおいても、実用上問題のない接着強度を有していた。これに対して、比較例L1の感熱性粘着シートは、塗工量が多いにもかかわらず、5分後及び1時間後における接着強度は小さく、実施例L1のシートと同じレベルの接着強度となるのに約1日を要した。また、実施例L1の感熱性粘着シートでは乾燥ゾーンの通過により十分乾燥していたが、比較例L1のシートでは塗工量が多いために乾燥が十分ではなかった。

実施例M1

(1) アクリル系重合体エマルジョン1

10 攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗、窒素導入管及び温度計を備えた2000mlの反応容器に、イソプロピルアルコール(IPA)219部とアゾイソブチロニトリル(AIBN)1.23部を入れて攪拌して溶解し、80℃に加温した。

15 共重合成分として、メチルメタクリレート(MMA)93.7部、n-ブチルアクリレート(BA)98.7部、アクリル酸22.2部を混合し、フラスコ中へ約4時間かけて滴下した。滴下終了後、追加触媒としてAIBN0.25部とIPA25部との溶液を滴下し、さらに2時間反応を継続して重合を完結させた。

20 重合終了後、攪拌を続けながら、25%アンモニア水20.9部を反応容器内に加え、引き続き水705部を約2時間かけて滴下してエマルジョン化した。エマルジョン化した後、ロータリーエバポレータでIPAを蒸発させ、アクリル系重合体エマルジョン1を得た(固形分濃度41.0重量%)。

(2) 記録シートM1A

25 固体可塑剤として、ジシクロヘキシルフタレート(融点65℃)100部、分散剤としてアニオン系界面活性剤(ポリカルボン酸アンモニウ

ム塩) 15部及び水80部を混合し、ボールミルを用いて平均粒子径2.2 μm になるまで粉砕することにより、ジシクロヘキシルフタレートの水分散液を得た。なお、固体可塑剤の平均粒子径は、レーザ回折式粒度分布測定装置((株)堀場製作所製、LA-500)により測定し、メジアン径で記載した。

ジシクロヘキシルフタレートの水分散液に、前記の工程(1)で得られたアクリル系重合体エマルジョン1及び粘着付与剤としてのテルペン樹脂の水系分散液(ヤスハラケミカル(株)製、R-1050)を加えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度45重量%の水性塗工液を得た。

この時の配合比は、固体可塑剤(ジシクロヘキシルフタレート)100部に対してアクリル系重合体50部、粘着付与剤17部であった。

前記水性塗工液を厚さ25 μm の表面をコロナ放電処理したポリエチレンテレフタレートフィルム(以下、単に「PETフィルム」ともいう)に、バーコーターを用いて、乾燥後の塗工量が12 g/m^2 となるように塗工し、40℃で3分間乾燥させて記録シートM1Aを得た。

(3) 記録シートM1B

固体可塑剤として、ビス(シス-3,3,5-トリメチルシクロヘキシル)フタレート(融点93℃)100部、分散剤としてアニオン系界面活性剤(ポリカルボン酸アンモニウム塩)15部及び水80部を混合し、ボールミルを用いて平均粒子径2.2 μm になるまで粉砕することにより、ビス(シス-3,3,5-トリメチルシクロヘキシル)フタレートの水分散液を得た。

ビス(シス-3,3,5-トリメチルシクロヘキシル)フタレートの水分散液に、前記の工程(1)で得られたアクリル系重合体エマルジョン1及び粘着付与剤としてのテルペン樹脂の水系分散液(ヤスハラケミカル(株)製、R-1050)を加えて均一になるまで攪拌し、固形分

濃度 4.5 重量%の水性塗工液を得た。この時の配合比は、固体可塑剤〔ビス（シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル）フタレート〕100部に対してアクリル系重合体50部、粘着付与剤17部であった。

- 5 前記水性塗工液を厚さ $25\ \mu\text{m}$ の表面をコロナ放電処理したPETフィルムに、バーコーターを用いて、乾燥後の塗工量が $12\ \text{g}/\text{m}^2$ となるように塗工し、 40°C で3分間乾燥させて記録シートM1Bを得た。

(4) 記録シートM1C

- 10 固体可塑剤として、ジメンチルフタレート（融点 134°C ）100部、分散剤としてアニオン系界面活性剤（ポリカルボン酸アンモニウム塩）15部及び水80部を混合し、ボールミルを用いて平均粒子径 $2.5\ \mu\text{m}$ になるまで粉砕することにより、ジメンチルフタレートの水分散液を得た。

- 15 ジメンチルフタレートの水分散液に、前記の工程（1）で得られたアクリル系重合体エマルジョン1及び粘着付与剤としてのテルペン樹脂の水系分散液（ヤスハラケミカル（株）製、R-1050）加えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度 4.5 重量%の水性塗工液を得た。この時の配合比は、固体可塑剤（ジメンチルフタレート）100部に対してアクリル系重合体50部、粘着付与剤17部であった。

- 20 前記水性塗工液を厚さ $25\ \mu\text{m}$ の表面をコロナ放電処理したPETフィルムに、バーコーターを用いて、乾燥後の塗工量が $12\ \text{g}/\text{m}^2$ となるように塗工し、 40°C で3分間乾燥させて記録シートM1Cを得た。

(5) 記録シートM1D

- 25 固体可塑剤として、1, 4-シクロヘキサンジメタノールビス（ジフェニルホスフェート）（融点 97°C ）100部、分散剤としてアニオン系界面活性剤（ポリカルボン酸アンモニウム塩）15部及び水80部を

混合し、ボールミルを用いて平均粒子径 $2.5 \mu\text{m}$ になるまで粉砕することにより、1, 4-シクロヘキサンジメタノールビス（ジフェニルホスフェート）の水分散液を得た。

1, 4-シクロヘキサンジメタノールビス（ジフェニルホスフェート）の水分散液に、前記の工程（1）で得られたアクリル系重合体エマルジョン1及び粘着付与剤としてのテルペン樹脂の水系分散液（ヤスハラケミカル（株）製、R-1050）を加えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度46重量%の水性塗工液を得た。この時の配合比は、固体可塑剤（1, 4-シクロヘキサンジメタノールビス（ジフェニルホスフェート））100部に対してアクリル系重合体50部、粘着付与剤17部であった。

前記水性塗工液を厚さ $25 \mu\text{m}$ の表面をコロナ放電処理したPETフィルムに、バーコーターを用いて、乾燥後の塗工量が 12 g/m^2 となるように塗工し、 40°C で3分間乾燥させて記録シートM1Dを得た。

15 (6) 記録シートM1E

固体可塑剤として、レゾルシノールビス〔ジ（2, 6-ジメチルフェニル）ホスフェート〕（融点 95°C ）100部、分散剤としてアニオン系界面活性剤（ポリカルボン酸アンモニウム塩）15部及び水80部を混合し、ボールミルを用いて平均粒子径 $2.6 \mu\text{m}$ になるまで粉砕することにより、レゾルシノールビス〔ジ（2, 6-ジメチルフェニル）ホスフェート〕の水分散液を得た。

レゾルシノールビス〔ジ（2, 6-ジメチルフェニル）ホスフェート〕の水分散液に、前記の工程（1）で得られたアクリル系重合体エマルジョン1及び粘着付与剤としてのテルペン樹脂の水系分散液（ヤスハラケミカル（株）製、R-1050）を加えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度45重量%の水性塗工液を得た。この時の配合比は、固体可塑剤

(レゾルシノールビス [ジ (2, 6-ジメチルフェニル) ホスフネート]) 100部に対してアクリル系重合体50部、粘着付与剤17部であった。

前記水性塗工液を厚さ25 μm の表面をコロナ放電処理したPETフィルムに、バーコーターを用いて、乾燥後の塗工量が12 g/m^2 となるように塗工し、40℃で3分間乾燥させて記録シートM1Eを得た。

(7) 記録シートM1F

固体可塑剤として、トリメチルヒドロキノンジアセテート (融点109℃) 100部、分散剤としてアニオン系界面活性剤 (ポリカルボン酸アンモニウム塩) 15部及び水80部を混合し、ボールミルを用いて平均粒子径2.2 μm になるまで粉砕することにより、トリメチルヒドロキノンジアセテートの水分散液を得た。

トリメチルヒドロキノンジアセテートの水分散液に、前記の工程 (1) で得られたアクリル系重合体エマルジョン1及び粘着付与剤としてのテルペン樹脂の水系分散液 (ヤスハラケミカル (株) 製、R-1050) を加えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度46重量%の水性塗工液を得た。この時の配合比は、固体可塑剤 (トリメチルヒドロキノンジアセテート) 100部に対してアクリル系重合体50部、粘着付与剤17部であった。

前記水性塗工液を厚さ25 μm の表面をコロナ放電処理したPETフィルムに、バーコーターを用いて、乾燥後の塗工量が12 g/m^2 となるように塗工し、40℃で3分間乾燥させて記録シートM1Fを得た。

(8) 記録シートM1G

強酸性イオン交換樹脂であるアンバーリスト15 (オルガノ社製) 10g、ケトイソホロン30g、塩化アセチル46.4g及び1, 2-ジクロロエタン160mlをフラスコに仕込み、85℃で6時間反応させ

た。反応混合液をガスクロマトグラフィーで分析した結果、原料のケト
イソホロンは完全に消費されており、3, 4, 5-トリメチルカテコー
ルジアセテートが収率65%で生成していた。反応混合液を濾過し、濾
液を濃縮し、濃縮残渣を酢酸エチル/ヘキサン（容積比1/4）混合溶
媒から再結晶し、3, 4, 5-トリメチルカテコールジアセテートを白
色針状結晶（融点：120℃）として得た（収率36%）。

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 168.5、168.2、139.7、138.9、134.6、133.8、130.1、121.5、20.4、20.3、20.1、15.6、13.2

10 $\text{MS (EI}^+)$ m/z : 236 (M^+)、194、152、137

$\text{IR (cm}^{-1}\text{)}$: 893、1045、1213、1311、1375、1479、1701。

固体可塑剤として、上記の3, 4, 5-トリメチルカテコールジアセ
テート100部、分散剤としてアニオン系界面活性剤（ポリカルボン酸
アンモニウム塩）15部及び水80部を混合し、ボールミルを用いて平
均粒子径2.0 μm になるまで粉砕することにより、3, 4, 5-トリ
メチルカテコールジアセテートの水分散液を得た。

3, 4, 5-トリメチルカテコールジアセテートの水分散液に、前記
の工程（1）で得られたアクリル系重合体エマルジョン1及び粘着付与
剤としてのテルペン樹脂の水系分散液（ヤスハラケミカル（株）製、R
-1050）を加えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度45重量%の
水性塗工液を得た。この時の配合比は、固体可塑剤（3, 4, 5-トリ
メチルカテコールジアセテート）100部に対してアクリル系重合体5
0部、粘着付与剤17部であった。

25 前記水性塗工液を厚さ25 μm の表面をコロナ放電処理したPETフ
ィルムに、バーコーターを用いて、乾燥後の塗工量が12 g/m^2 とな

るように塗工し、40℃で3分間乾燥させて記録シートM1Gを得た。

実施例M2

攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗、窒素導入管及び温度計を備えた2000mlの反応容器に、IPA 219部とAIBN 1.23部を入れて
5 て攪拌して溶解し、80℃に加温した。

共重合成分として、MMA 113.5部、BA 38.3部、ポリエチレングリコールメタアクリレート（日本油脂製、ブレンマーPEG-200）81.3部を混合し、フラスコ中へ約4時間かけて滴下した。滴下終了後、追加触媒としてAIBN 0.25部とIPA 25部との
10 溶液を滴下し、さらに2時間反応を継続して重合を完結させた。

重合終了後、攪拌を続けながら、反応容器内に水70.5部を約2時間かけて滴下してエマルジョン化した。エマルジョン化した後、ロータリーエバポレータでIPAを蒸発させ、アクリル系重合体エマルジョン2を得た（固形分濃度36.5重量%）。

15 アクリル系重合体エマルジョン2に、実施例M1の（3）で得られたビス（シス-3,3,5-トリメチルシクロヘキシル）フタレートの水分散液及び粘着付与剤としてのロジン樹脂の水系分散液（荒川化学工業（株）製、E-625）を加えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度42重量%の水溶性塗工液を得た。この時の配合比は、固体可塑剤〔ビス（
20 シス-3,3,5-トリメチルシクロヘキシル）フタレート〕100部に対してアクリル系重合体50部、粘着付与剤17部であった。

前記水性塗工液を厚さ25μmの表面をコロナ放電処理したPETフィルムに、バーコーターを用いて、乾燥後の塗工量が12g/m²となるように塗工し、40℃で3分間乾燥させて記録シートM2を得た。

25 実施例M3

共重合成分としてMMA 73.5部、BA 50.8部、2-ヒドロ

キシエチルメタクリレート 82.3 部を用いる以外、実施例 M2 と同様に
にして、アクリル系重合体エマルジョン 3 を得た（固形分濃度 38.3
重量％）。

5 アクリル系重合体エマルジョン 3 に、実施例 M1 の（3）で得られた
ビス（シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル）フタレートの水
分散液及び粘着付与剤としてのロジン樹脂の水系分散液（荒川化学工業
（株）製、E-625）を加えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度 4
4 重量％の水性塗工液を得た。この時の配合比は、固体可塑剤〔ビス（
シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル）フタレート〕100 部
10 に対してアクリル系重合体 50 部、粘着付与剤 17 部であった。

前記水性塗工液を厚さ 25 μm の表面をコロナ放電処理した PET フ
ィルムに、バーコーターを用いて、乾燥後の塗工量が 12 g/m^2 とな
るように塗工し、40℃で3分間乾燥させて記録シート M3 を得た。

比較例 M1

15 実施例 M1 で得られたアクリル系重合体エマルジョン 1 を厚さ 25 μm
の表面をコロナ放電処理した PET フィルムに、バーコーターを用い
て、乾燥後の塗工量が 12 g/m^2 となるように塗工し、40℃で3分
間乾燥させて記録シート M4 を得た。

比較例 M2

20 共重合成分として MMA 93.7 部、BA 98.7 部を用いる以外
、実施例 M2 と同様にして、アクリル系重合体エマルジョン 4 を得た（
固形分濃度 36.7 重量％）。

アクリル系重合体エマルジョン 4 に、実施例 M1 の（2）で得られた
ジシクロヘキシルフタレートの水分散液及び粘着付与剤としてのテルペ
ン樹脂の水系分散液（ヤスハラケミカル（株）製、R-1050）を加
25 えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度 42 重量％の水性塗工液を得た

。この時の配合比は、固体可塑剤（ジシクロヘキシルフタレート）100部に対してアクリル系重合体50部、粘着付与剤17部であった。

前記水性塗工液を厚さ25 μm の表面をコロナ放電処理したPETフィルムに、バーコーターを用いて、乾燥後の塗工量が12 g/m^2 となるように塗工し、40℃で3分間乾燥させて記録シートM5を得た。

比較例M3

エチレン-酢酸ビニル共重合体（住友化学工業（株）製、S-301）に、実施例M1の（2）で得られたジシクロヘキシルフタレートの水分分散液及び粘着付与剤としてのテルペン樹脂の水系分散液（ヤスハラケミカル（株）製、R-1050）を加えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度48重量%の水性塗工液を得た。この時の配合比は、固体可塑剤（ジシクロヘキシルフタレート）100部に対してエチレン-酢酸ビニル系重合体50部、粘着付与剤17部であった。

前記水性塗工液を厚さ25 μm の表面をコロナ放電処理したPETフィルムに、バーコーターを用いて、乾燥後の塗工量が12 g/m^2 となるように塗工し、40℃で3分間乾燥させて記録シートM6を得た。

評価試験

実施例及び比較例で得られた記録用シートの各種特性の評価法は次の通りである。評価結果を表16に示す。

20 インクジェットプリンター（キヤノン（株）製、BJC-420J）を使用し、実施例および比較例で得られた記録シートに、シアン、イエロー、マゼンタ、ブラックの各々の色をベタで印字し、記録画像を形成した。

（インク吸収性）

25 印字した後、一定時間ごとに印字部上にPPCコピー用紙を載せ、コピー用紙の上から荷重（250 g/cm^2 ）を10秒間かけた後、コピ

一用紙を剥し、インクの裏移りの有無を目視で判断し、裏移りが認められなくなるまでの時間でインク吸収性を評価した。

(印字状態)

下記の基準で印字状態を目視で評価した。

- 5 ○：印字部が均一に印字されている
 △：印字部に若干のむらが認められる
 ×：印字部に著しいむらが認められる。

(接着強度)

- 10 記録画像を形成した部分を幅 25 mm、長さ 125 mm の大きさに切断して試験片とした。この試験片を 140℃ で 30 秒間加熱して（記録シート M1C、M1G は 160℃ で 30 秒間加熱して）粘着性を発現させ、ガラス板（岩城硝子（株）製、Micro Slide Glass 白緑磨）上に置き、ゴムロールで 2 kg の荷重をかけて 1 往復することにより貼付した。これを 23℃、50% RH の雰囲気下に 1 日放置した後、引張り試験機（オリエンテック社製、テンシロン UCT-5T）を使用して、引張り速度 300 mm/分、剥離角度 180° で接着力を測定した。

(耐ブロッキング性)

- 20 画像を形成していない記録シート 4 枚をインク吸収層（インク受像層）とインク吸収層を形成していない PET フィルム面とが接するように重ね、500 g/cm² の荷重をかけて 50℃ の雰囲気下に 24 時間放置した後、以下の基準で耐ブロッキング性の評価を行った。

- 5：剥離抵抗なく剥離した
4：剥離時に若干音を発しながら剥離した
3：剥離時に連続的に音を発しながら剥離した
25 2：剥離時に粘着層の一部がフィルム面に残った
 1：ブロッキングして剥れなかった。

表 1 6

		インク吸収性	印字性	接着強度 (gf/25mm)	耐ブロッ キング性
実施例M1	記録シートM1A	2分	○	850	2
	記録シートM1B	2分	○	1050	5
	記録シートM1C	2分	○	730	5
	記録シートM1D	2分	○	930	5
	記録シートM1E	2分	○	880	5
	記録シートM1F	2分	○	840	5
	記録シートM1G	2分	○	1010	5
実施例M2	記録シートM2	3分	○	850	5
実施例M3	記録シートM3	3分	○	950	5
比較例M1	記録シートM4	2分	○	0	5
比較例M2	記録シートM5	7分以上	×	850	2
比較例M3	記録シートM6	7分以上	×	120	5

表 1 6 の結果から、実施例で得られた記録シートは、インク吸収性、印字性に優れるとともに、熱で活性化することにより十分な接着力が得られることがわかる。また、記録シートM1B～M1Gは耐ブロッキング性に優れている。一方、比較例M1で得られた記録シートはインク吸収性、印字性に優れているものの、接着力は発現しなかった。比較例M2で得られた記録シートは十分な接着力は得られるものの、インク吸収性、耐ブロッキング性に乏しいものであった。比較例M3で得られた記録シートは耐ブロッキング性に優れているものの、インク吸収性、接着強度とも低いものであった。

実施例N1

(1) インク吸収層1

攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗、窒素導入管及び温度計を備えた2000mlの反応容器に、イソプロピルアルコール(IPA)219部と

アゾイソブチロニトリル (AIBN) 1. 23部を入れて攪拌して溶解し、80℃に加温した。

共重合成分として、メチルメタクリレート59. 1部、n-ブチルアクリレート59. 1部、ジエチルアミノエチルメタクリレート49. 3部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート49. 3部、アクリル酸22. 5部及びトリメトキシシランプロピルメタクリレート[γ-メタクロキシプロピルトリメトキシシラン] (日本ユニカー(株)製、A-174) 4. 9部を混合し、フラスコ中へ約4時間かけて滴下した。滴下終了後、追加触媒としてAIBN 0. 25部とIPA 25部との溶液を滴下し、さらに2時間反応を継続して重合を完結させた。

重合終了後、攪拌を続けながら、酢酸16部をフラスコ内に加え、引き続き水705部を約2時間かけて滴下してエマルジョン化した。エマルジョン化した後、ロータリーエバポレータでIPAを蒸発させ、カチオン性アクリル系共重合体エマルジョンを得た(固形分濃度34. 8重量%)。

前記カチオン性アクリル系共重合体エマルジョンの86. 2部(固形分30部)と、アセトアセチル基変性酢酸ビニル系共重合体(日本合成化学工業(株)製、Z-320)の10重量%水溶液700部(固形分70部)を混合して、水性塗工液を得た。

厚さ100μmの易接着処理済みポリエチレンテレフタレートフィルム(ICIジャパン(株)製、メリネックス705、以下、単にPETフィルムという場合がある)に、前記水性塗工液を塗布し、100℃で3分間乾燥することにより、厚さ15μmのインク吸収層1を形成した。

(2) 記録シートN1A

固体可塑剤として、ビス(シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキ

シル) フタレート (融点 93°C) 100 重量部、分散剤としてアニオン系界面活性剤 (ポリカルボン酸アンモニウム塩) 15 部及び水 80 部を混合し、ボールミルを用いて平均粒子径 $2.2\ \mu\text{m}$ になるまで粉砕することにより、ビス (シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル) フタレートの水分散液を得た。なお、固体可塑剤の平均粒子径は、レーザ回折式粒度分布測定装置 ((株) 堀場製作所製 LA-500) により測定し、メジアン径で記載した。

ビス (シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル) フタレートの水分散液中に、熱可塑性樹脂としてのアクリル系重合体 (2-エチルヘキシルアクリレート-スチレン-アクリル酸共重合体、ガラス転移温度 $T_g: 15^{\circ}\text{C}$) の水系エマルジョン及び粘着付与剤としてのテルペン樹脂の水系分散液 (ヤスハラケミカル (株) 製、R-1050) を加えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度 48 重量%の感熱性粘着剤を得た。このときの配合比は、固体可塑剤 [ビス (シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル) フタレート] 100 部に対して熱可塑性樹脂 (アクリル系重合体) 26 部、粘着付与剤 (テルペン樹脂) 17 部であった。

前記工程 (1) で得られたインク吸収層 1 を形成した PET フィルムの裏面に、前記感熱性粘着剤をバーコーターを用いて、乾燥後の塗工量が $12\ \text{g}/\text{m}^2$ となるように塗工し、 40°C で 2 分間乾燥させて、記録シート N1A を得た。

(3) 記録シート N1B

固体可塑剤として、ジメンチルフタレート (融点 134°C) 100 部、分散剤としてアニオン系界面活性剤 (ポリカルボン酸アンモニウム塩) 15 部及び水 80 部を混合し、ボールミルを用いて平均粒子径 $2.5\ \mu\text{m}$ になるまで粉砕することにより、ジメンチルフタレートの水分散液を得た。

ジメンチルフタレートの水分散液中に、熱可塑性樹脂としてのアクリル系重合体（２－エチルヘキシルアクリレート－スチレン－アクリル酸共重合体、ガラス転移温度 T_g : 15℃）の水系エマルジョン及び粘着付与剤としてのテルペン樹脂の水系分散液（ヤスハラケミカル（株）製、R－1050）を加えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度 52 重量%の感熱性粘着剤を得た。このときの配合比は、固体可塑剤（ジメンチルフタレート）100部に対して熱可塑性樹脂（アクリル系重合体）26部、粘着付与剤（テルペン樹脂）17部であった。

前記工程（１）で得られたインク吸収層１を形成したPETフィルム
の裏面に、前記感熱性粘着剤をバーコーターを用いて、乾燥後の塗工量
が 12 g/m^2 となるように塗工し、40℃で2分間乾燥させて、記録
シートN1Bを得た。

（４）記録シートN1C

固体可塑剤として、1, 4－シクロヘキサンジメタノールビス（ジフェニルホスフェート）（融点 97℃）100部、分散剤としてアニオン系界面活性剤（ポリカルボン酸アンモニウム塩）15部及び水80部を混合し、ボールミルを用いて平均粒子径 $2.5 \mu\text{m}$ になるまで粉砕することにより、1, 4－シクロヘキサンジメタノールビス（ジフェニルホスフェート）の水分散液を得た。

1, 4－シクロヘキサンジメタノールビス（ジフェニルホスフェート）の水分散液中に、熱可塑性樹脂としてのアクリル系重合体（２－エチルヘキシルアクリレート－スチレン－アクリル酸共重合体、ガラス転移温度 T_g : 15℃）の水系エマルジョン及び粘着付与剤としてのテルペン樹脂の水系分散液（ヤスハラケミカル（株）製、R－1050）を加えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度 50 重量%の感熱性粘着剤を得た。このときの配合比は、固体可塑剤〔1, 4－シクロヘキサンジメタ

ノールビス（ジフェニルホスフェート）] 100部に対して熱可塑性樹脂（アクリル系重合体）26部、粘着付与剤（テルペン樹脂）17部であった。

5 前記工程（1）で得られたインク吸収層1を形成したPETフィルム
の裏面に、前記感熱性粘着剤をバーコーターを用いて、乾燥後の塗工量
が 12 g/m^2 となるように塗工し、 40°C で2分間乾燥させて、記録
シートN1Cを得た。

（5）記録シートN1D

10 固体可塑剤として、レゾルシノールビス[ジ（2，6-ジメチルフェ
ニル）ホスフェート]（融点 95°C ）100部、分散剤としてアニオン
系界面活性剤（ポリカルボン酸アンモニウム塩）15部及び水80部を
混合し、ボールミルを用いて平均粒子径 $2.6\text{ }\mu\text{m}$ になるまで粉砕する
ことにより、レゾルシノールビス[ジ（2，6-ジメチルフェニル）ホ
スフェート]の水分散液を得た。

15 レゾルシノールビス[ジ（2，6-ジメチルフェニル）ホスフェート
]の水分散液中に、熱可塑性樹脂としてのアクリル系重合体（2-エチ
ルヘキシルアクリレート-スチレン-アクリル酸共重合体、ガラス転移
温度 T_g ： 15°C ）の水系エマルジョン及び粘着付与剤としてのテルペ
ン樹脂の水系分散液（ヤスハラケミカル（株）製、R-1050）を加
20 えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度50重量%の感熱性粘着剤を得
た。このときの配合比は、固体可塑剤[1，4-シクロヘキサンジメタ
ノールビス（ジフェニルホスフェート）]100部に対して熱可塑性樹
脂（アクリル系重合体）26部、粘着付与剤（テルペン樹脂）17部で
あった。

25 前記工程（1）で得られたインク吸収層1を形成したPETフィルム
の裏面に、前記感熱性粘着剤をバーコーターを用いて、乾燥後の塗工量

が 12 g/m^2 となるように塗工し、 40°C で 2 分間乾燥させて、記録シート N1D を得た。

(6) 記録シート N1E

5 固体可塑剤として、トリメチルヒドロキノンジアセテート（融点 109°C ）100 部、分散剤としてアニオン系界面活性剤（ポリカルボン酸アンモニウム塩）15 部及び水 80 部を混合し、ボールミルを用いて平均粒子径 $2.2 \mu\text{m}$ になるまで粉砕することにより、トリメチルヒドロキノンジアセテートの水分散液を得た。

10 トリメチルヒドロキノンジアセテートの水分散液中に、熱可塑性樹脂としてのアクリル系重合体（2-エチルヘキシルアクリレート-スチレン-アクリル酸共重合体、ガラス転移温度 T_g : 15°C ）の水系エマルジョン及び粘着付与剤としてのテルペン樹脂の水系分散液（ヤスハラケミカル（株）製、R-1050）を加えて均一になるまで攪拌し、固
15 形分濃度 48 重量%の感熱性粘着剤を得た。このときの配合比は、固体可塑剤（トリメチルヒドロキノンジアセテート）100 部に対して熱可塑性樹脂（アクリル系重合体）26 部、粘着付与剤（テルペン樹脂）17 部であった。

前記工程（1）で得られたインク吸収層 1 を形成した PET フィルムの裏面に、前記感熱性粘着剤をバーコーターを用いて、乾燥後の塗工量
20 が 12 g/m^2 となるように塗工し、 40°C で 2 分間乾燥させて、記録シート N1E を得た。

(7) 記録シート N1F

強酸性イオン交換樹脂であるアンバーリスト 15（オルガノ社製）10 g、ケトイソホロン 30 g、塩化アセチル 46.4 g 及び 1, 2-ジ
25 クロロエタン 160 ml をフラスコに仕込み、 85°C で 6 時間反応させた。反応混合液をガスクロマトグラフィーで分析した結果、原料のケト

イソホロンは完全に消費されており、3, 4, 5-トリメチルカテコール
ルジアセテートが収率65%で生成していた。反応混合液を濾過し、濾
液を濃縮し、濃縮残渣を酢酸エチル/ヘキサン(容積比1/4)混合溶
媒から再結晶し、3, 4, 5-トリメチルカテコールルジアセテートを白
5 色針状結晶(融点: 120℃)として得た(収率36%)。

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 168.5, 168.2, 139.7, 138.9, 134.6, 133.8, 130.1, 121.5, 20.4, 20.3, 20.1, 15.6, 13.2

$\text{MS} (\text{EI}^+)$ m/z : 236 (M^+), 194, 152, 137

10 $\text{IR} (\text{cm}^{-1})$: 893, 1045, 1213, 1311, 1375, 1479, 1701。

固体可塑剤として、上記3, 4, 5-トリメチルカテコールルジアセテ
ート100部、分散剤としてアニオン系界面活性剤(ポリカルボン酸ア
ンモニウム塩)15部及び水80部を混合し、ボールミルを用いて平均
15 粒子径2.0 μm になるまで粉砕することにより、3, 4, 5-トリメ
チルカテコールルジアセテートの水分散液を得た。

3, 4, 5-トリメチルカテコールルジアセテートの水分散液中に、熱
可塑性樹脂としてのアクリル系重合体(2-エチルヘキシルアクリレー
トースチレン-アクリル酸共重合体、ガラス転移温度 T_g : 15℃)の
20 水系エマルジョン及び粘着付与剤としてのテルペン樹脂の水系分散液(ヤ
スハラケミカル(株)製、R-1050)を加えて均一になるまで攪
拌し、固形分濃度52重量%の感熱性粘着剤を得た。このときの配合比
は、固体可塑剤(3, 4, 5-トリメチルカテコールルジアセテート)1
00部に対して熱可塑性樹脂(アクリル系重合体)26部、粘着付与剤
25 (テルペン樹脂)17部であった。

前記工程(1)で得られたインク吸収層1を形成したPETフィルム

の裏面に、前記感熱性粘着剤をバーコーターを用いて、乾燥後の塗工量が 12 g/m^2 となるように塗工し、 40°C で2分間乾燥させて、記録シートN1Fを得た。

実施例N2

5 (1) インク吸収層2

厚さ $100 \mu\text{m}$ の易接着処理済みPETフィルム (ICI ジャパン (株) 製、メリネックス705) に、変性酢酸ビニル系共重合体 (日本合成化学製、OKS-7158G) の15重量%水溶液を塗布し、 120°C で3分間乾燥することにより、厚さ $15 \mu\text{m}$ の樹脂層を形成した。次
10 いで、酢酸セルロース (平均酢化度: 55、粘度平均重合度: 170) のメチルセロソルブ7重量%溶液100部にシクロヘキサノール48部を添加して塗布液 (ドープ) を調製し、この塗布液を前記樹脂層上に塗布し、温度 25°C 、湿度 $90\% \text{ RH}$ の雰囲気下で5分間乾燥したのち、
15 120°C で3分間乾燥することにより、平均孔径 $1.2 \mu\text{m}$ 、厚さ $5 \mu\text{m}$ の白色多孔質膜を積層して、インク吸収層2を形成した。

(2) 記録シートN2A

実施例N1の(2)で得られたビス (シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル) フタレートの水分散液中に、熱可塑性樹脂としてのアクリル系重合体 (2-エチルヘキシルアクリレート-メチルメタクリレート-アクリル酸共重合体、ガラス転移温度 T_g : 20°C) の水系エマルジョン及び粘着付与剤としてのロジン樹脂の水系分散液 (荒川化学工業 (株) 製、E-625) を加えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度48重量%の感熱性粘着剤を得た。このときの配合比は、固体可塑剤 [ビス (シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル) フタレート] 1
20 00部に対して熱可塑性樹脂 (アクリル系重合体) 39部、粘着付与剤 (ロジン樹脂) 23部であった。

前記工程（１）で得られたインク吸収層２を形成したPETフィルムの裏面に、前記感熱性粘着剤をバーコーターを用いて、乾燥後の塗工量が 12 g/m^2 となるように塗工し、 40°C で２分間乾燥させて、記録シートN2Aを得た。

5 （３）記録シートN2B

実施例N1の（３）で得られたジメンチルフタレートの水分散液中に、熱可塑性樹脂としてのアクリル系重合体（２－エチルヘキシルアクリレート－メチルメタクリレート－アクリル酸共重合体、ガラス転移温度 $T_g: 25^\circ\text{C}$ ）の水系エマルジョン及び粘着付与剤としてのロジン樹脂
10 の水系分散液（荒川化学工業（株）製、E－625）を加えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度51重量％の感熱性粘着剤を得た。このときの配合比は、固体可塑剤（ジメンチルフタレート）100部に対して熱可塑性樹脂（アクリル系重合体）39部、粘着付与剤（ロジン樹脂）23重量部であった。

15 前記工程（１）で得られたインク吸収層２を形成したPETフィルムの裏面に、前記感熱性粘着剤をバーコーターを用いて、乾燥後の塗工量が 12 g/m^2 となるように塗工し、 40°C で２分間乾燥させて、記録シートN2Bを得た。

 （４）記録シートN2C

20 実施例N1の（４）で得られた1，4－シクロヘキサンジメタノールビス（ジフェニルホスフェート）の水分散液中に、熱可塑性樹脂としてのアクリル系重合体（２－エチルヘキシルアクリレート－メチルメタクリレート－アクリル酸共重合体、ガラス転移温度 $T_g: 25^\circ\text{C}$ ）の水系エマルジョン及び粘着付与剤としてのロジン樹脂の水系分散液（荒川化学工業（株）製、E－625）を加えて均一になるまで攪拌し、固形分
25 濃度52重量％の感熱性粘着剤を得た。このときの配合比は、固体可塑

剤 [1, 4-シクロヘキサンジメタノールビス (ジフェニルホスフェート)] 100部に対して熱可塑性樹脂 (アクリル系重合体) 39部、粘着付与剤 (ロジン樹脂) 23部であった。

前記工程 (1) で得られたインク吸収層 2 を形成した PET フィルムの裏面に、前記感熱性粘着剤をバーコーターを用いて、乾燥後の塗工量が 12 g/m^2 となるように塗工し、 40°C で 2 分間乾燥させて、記録シート N2C を得た。

(5) 記録シート N2D

実施例 N1 の (5) で得られたレゾルシノールビス [ジ (2, 6-ジメチルフェニル) ホスフェート] の水分散液中に、熱可塑性樹脂としてのアクリル系重合体 (2-エチルヘキシルアクリレート-メチルメタクリレート-アクリル酸共重合体、ガラス転移温度 T_g : 25°C) の水系エマルジョン及び粘着付与剤としてのロジン樹脂の水系分散液 (荒川化学工業 (株) 製、E-625) を加えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度 50 重量%の感熱性粘着剤を得た。このときの配合比は、固体可塑性剤 [1, 4-シクロヘキサンジメタノールビス (ジフェニルホスフェート)] 100部に対して熱可塑性樹脂 (アクリル系重合体) 39部、粘着付与剤 (ロジン樹脂) 23部であった。

前記工程 (1) で得られたインク吸収層 2 を形成した PET フィルムの裏面に、前記感熱性粘着剤をバーコーターを用いて、乾燥後の塗工量が 12 g/m^2 となるように塗工し、 40°C で 2 分間乾燥させて、記録シート N2D を得た。

(6) 記録シート N2E

実施例 N1 の (6) で得られたトリメチルヒドロキノンジアセテートの水分散液中に、熱可塑性樹脂としてのアクリル系重合体 (2-エチルヘキシルアクリレート-メチルメタクリレート-アクリル酸共重合体

、ガラス転移温度 T_g : 25°C) の水系エマルジョン及び粘着付与剤としてのロジン樹脂の水系分散液 (荒川化学工業 (株) 製、E-625) を加えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度 52 重量%の感熱性粘着剤を得た。このときの配合比は、固体可塑剤 (トリメチルハイドロキノンジアセテート) 100 部に対して熱可塑性樹脂 (アクリル系重合体) 39 部、粘着付与剤 (ロジン樹脂) 23 部であった。

前記工程 (1) で得られたインク吸収層 2 を形成した PET フィルムの裏面に、前記感熱性粘着剤をバーコーターを用いて、乾燥後の塗工量が 12 g/m^2 となるように塗工し、 40°C で 2 分間乾燥させて、記録シート N2E を得た。

(7) 記録シート N2F

実施例 N1 の (7) で得られた 3, 4, 5 - トリメチルカテコールジアセテートの水分散液中に、熱可塑性樹脂としてのアクリル系重合体 (2 - エチルヘキシルアクリレート - メチルメタクリレート - アクリル酸共重合体、ガラス転移温度 T_g : 25°C) の水系エマルジョン及び粘着付与剤としてのロジン樹脂の水系分散液 (荒川化学工業 (株) 製、E-625) を加えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度 48 重量%の感熱性粘着剤を得た。このときの配合比は、固体可塑剤 (3, 4, 5 - トリメチルカテコールジアセテート) 100 部に対して熱可塑性樹脂 (アクリル系重合体) 39 部、粘着付与剤 (ロジン樹脂) 23 部であった。

前記工程 (1) で得られたインク吸収層 2 を形成した PET フィルムの裏面に、前記感熱性粘着剤をバーコーターを用いて、乾燥後の塗工量が 12 g/m^2 となるように塗工し、 40°C で 2 分間乾燥させて、記録シート N2F を得た。

25 比較例 N1

(1) 記録シート N3A

固体可塑剤として、ジシクロヘキシルフタレート（融点 65℃）100部、分散剤としてアニオン系界面活性剤（ポリカルボン酸アンモニウム塩）15部及び水80部を混合し、ボールミルを用いて平均粒子径2.2 μm になるまで粉砕することにより、ジシクロヘキシルフタレートの水分散液を得た。

ジシクロヘキシルフタレートの水分散液中に、熱可塑性樹脂としてのアクリル系重合体（2-エチルヘキシルアクリレート-スチレン-アクリル酸共重合体、ガラス転移温度 T_g : 15℃）の水系エマルジョン及び粘着付与剤としてのテルペン樹脂の水系分散液（ヤスハラケミカル（株）製、R-1050）を加えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度52重量%の感熱性粘着剤を得た。このときの配合比は、固体可塑剤（ジシクロヘキシルフタレート）100部に対して熱可塑性樹脂（アクリル系重合体）26部、粘着付与剤（テルペン樹脂）17部であった。

実施例N1の工程（1）で得られたインク吸収層1を形成したPETフィルムの裏面に、前記感熱性粘着剤をバーコーターを用いて、乾燥後の塗工量が12 g/m^2 となるように塗工し、40℃で2分間乾燥させて記録シートN3Aを得た。

（2）記録シートN3B

前記工程（1）で得られたジシクロヘキシルフタレートの水分散液中に、熱可塑性樹脂としてのアクリル系重合体（2-エチルヘキシルアクリレート-メチルメタクリレート-アクリル酸共重合体、ガラス転移温度 T_g : 25℃）の水系エマルジョン及び粘着付与剤としてのロジン樹脂の水系分散液（荒川化学工業（株）製、E-625）を加えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度48重量%の感熱性粘着剤を得た。このときの配合比は、固体可塑剤（ジシクロヘキシルフタレート）100部に対して熱可塑性樹脂（アクリル系重合体）39部、粘着付与剤（ロジン

樹脂) 23部であった。

実施例N2の工程(1)で得られたインク吸収層2を形成したPET
フィルムの裏面に、前記感熱性粘着剤をバーコーターを用いて、乾燥後
の塗工量が 12 g/m^2 となるように塗工し、 40°C で2分間乾燥させ
5 て記録シートN3Bを得た。

比較例N2

(1) 記録シート(N4A)

実施例N1の工程(1)で得られたインク吸収層1を形成したPET
フィルムの裏面に、ホットメルト層として、ホットメルト型粘着剤(コ
10 ニシ製、MU74)を塗工量が 12 g/m^2 となるようにスプレー塗工
して形成し、記録シートN4Aを得た。

(2) 記録シート(N4B)

実施例N2の工程(1)で得られたインク吸収層2を形成したPET
フィルムの裏面に、ホットメルト層として、ホットメルト型粘着剤(コ
15 ニシ製、MU74)を塗工量が 12 g/m^2 となるようにスプレー塗工
して形成し、記録シートN4Bを得た。

評価試験

実施例及び比較例で得られた記録用シートの各種特性の評価法は次の
通りである。評価結果を表17に示す。

20 インクジェットプリンター(キヤノン(株)製、BJC-420J)
を使用し、実施例および比較例で得られた記録シートに、シアン、イエ
ロー、マゼンタ、ブラックの各々の色をベタで印字し、記録画像を形成
した。

(インク吸収性)

25 印字した後、一定時間ごとに印字部上にPPCコピー用紙を載せ、コ
ピー用紙の上から荷重(250 g/cm^2)を10秒間かけた後、コピ

一用紙を剥し、インクの裏移りの有無を目視で判断し、裏移りが認められなくなるまでの時間でインク吸収性を評価した。

(印字性)

下記の基準で印字状態を目視により評価した。

- 5 ○：印字部が均一に印字されている
 △：印字部に若干のむらが認められる
 ×：印字部に著しいむらが認められる。

(水浸漬試験)

- 10 印字部を30℃の水に1分間浸漬した後、垂直に引き上げ、水をよく切り乾燥した。乾燥後、下記の基準で印字部を目視により評価した。

- ：印字部が完全に残っている
 △：印字部に滲みが認められる
 ×：印字部が残っていない。

(接着強度)

- 15 得られた記録シートを幅25mm、長さ125の大きさに切断して試験片とした。この試験片を140℃で30秒間加熱して(記録シートN1B、N1F、N2B、N2Fは160℃で30秒間加熱して)粘着性を発現させ、ガラス板[岩城硝子(株)製、Micro Slide Glass 白緑磨]上に置き、ゴムロールで2kgの荷重をかけて1往復することにより貼付した。こ
20 れを23℃、50%RHの雰囲気下に1日放置した後、引張り試験機(オリエンテック社製、テンシロンUCT-5T)を使用して、引張り速度300mm/分、剥離角度180°で接着力を測定した。

(耐ブロッキング性)

- 25 画像を形成していない記録シート4枚をインク吸収層とディレードタック層とが接するように重ね、500g/cm²の荷重をかけて50℃の雰囲気下に24時間放置した後、以下の基準で耐ブロッキング性の評

価を行った。

- 5 : 剥離抵抗なく剥離した
 4 : 剥離時に若干音を発しながら剥離した
 3 : 剥離時に連続的に音を発しながら剥離した
 5 2 : 剥離時に粘着層の一部がフィルム面に残った
 1 : ブロッキングして剥れなかった。

表 1 7

		インク 吸収性	印字性	水浸漬 試験	接着強度 (gf/25mm)	耐ブロッ キング性	
10	実施例N1	記録シートN1A	3分	○	○	1 2 5 0	5
		記録シートN1B	3分	○	○	1 1 3 0	5
		記録シートN1C	3分	○	○	9 5 0	5
		記録シートN1D	3分	○	○	9 3 0	5
		記録シートN1E	3分	○	○	8 8 0	5
		記録シートN1F	3分	○	○	8 4 0	5
15	実施例N2	記録シートN2A	1分以下	○	○	1 1 8 0	5
		記録シートN2B	1分以下	○	○	1 0 5 0	5
		記録シートN2C	1分以下	○	○	9 5 0	5
		記録シートN2D	1分以下	○	○	1 0 3 0	5
		記録シートN2E	1分以下	○	○	8 5 0	5
		記録シートN2F	1分以下	○	○	9 2 0	5
20	比較例N1	記録シートN3A	3分	○	○	9 6 0	2
		記録シートN3B	3分	○	○	8 5 0	2
	比較例N2	記録シートN4A	3分	○	○	5 5 0	1
		記録シートN4B	3分	○	○	4 8 0	1

表 1 7 の結果から、実施例で得られた記録シートは、インク吸収性、
 印字性、耐水性、耐ブロッキング性に優れるとともに、熱で活性化する
 25 ことにより十分な接着力が得られることがわかる。一方、比較例で得ら
 れた記録シートはインク吸収性、印字性、耐水性に優れているものの、

耐ブロッキング性が低く実用的なものではなかった。

調製例○1

(固体可塑剤水分散液○1の調製)

5 固体可塑剤としてビス(シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル)フタレート(融点: 93℃) 100重量部、分散剤としてアニオン系界面活性剤(ポリカルボン酸アンモニウム塩) 15重量部及び水80重量部を混合し、ボールミルを用いて平均粒子径が2.2 μmになるまで粉砕することにより、ビス(シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル)フタレートの水分散液(固体可塑剤水分散液○1)を得た。

10 調製例○2

(固体可塑剤水分散液○2の調製)

固体可塑剤としてレゾルシノールビス[ジ(2, 6-ジメチルフェニル)ホスフェート](融点: 95℃) 100重量部、分散剤としてアニオン系界面活性剤(ポリカルボン酸アンモニウム塩) 15重量部及び水
15 80重量部を混合し、ボールミルを用いて平均粒子径が2.6 μmになるまで粉砕することにより、レゾルシノールビス[ジ(2, 6-ジメチルフェニル)ホスフェート]の水分散液(固体可塑剤水分散液○2)を得た。

調製例○3

20 (固体可塑剤水分散液○3の調製)

固体可塑剤としてトリメチルヒドロキノンジアセテート(融点: 109℃) 100重量部、分散剤としてアニオン系界面活性剤(ポリカルボン酸アンモニウム塩) 15重量部及び水80重量部を混合し、ボールミルを用いて平均粒子径が2.2 μmになるまで粉砕することにより、
25 トリメチルヒドロキノンジアセテートの水分散液(固体可塑剤水分散液○3)を得た。

調製例〇４

（固体可塑剤水分散液４の調製）

固体可塑剤としてジシクロヘキシルフタレート（融点：６５℃）１０
重量部、分散剤としてアニオン系界面活性剤（ポリカルボン酸アンモ
ニウム塩）１５重量部及び水８０重量部を混合し、ボールミルを用いて
平均粒子径が２．２μmになるまで粉碎することにより、ジシクロヘキ
シルフタレートの水分散液（固体可塑剤水分散液〇４）を得た。

実施例〇１

上記で調製した固体可塑剤水分散液〇１と〇２とを、固形分重量比で
、ビス（シス－３，３，５－トリメチルシクロヘキシル）フタレート：
レゾルシノールビス〔ジ（２，６－ジメチルフェニル）ホスフェート〕
＝５０：５０となるように配合した固体可塑剤水分散液中に、熱可塑性
樹脂としてのアクリル系重合体（２－エチルヘキシルアクリレートース
チレン－アクリル酸共重合体、ガラス転移温度 T_g ：２５℃）の水系エ
マルジョン、粘着付与剤としてのテルペン樹脂の水系分散液及び水を加
えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度４７重量％の感熱性粘着剤（熱
可塑性樹脂組成物）を得た。このときの配合比は、固体可塑剤１００重
量部に対して熱可塑性樹脂（アクリル系重合体）１７重量部、粘着付与
剤（テルペン樹脂）２６重量部であった。

上記で調製した感熱性粘着剤を厚さ２５μmのポリ塩化ビニル製シュ
リンクフィルムの片面に、バーコーターを用いて乾燥後の塗工量が１０
g/m²となるように塗工し、４０℃で２分間乾燥させた。フィルムを
幅７cm、長さ２９cmに切断し、粘着剤層を内側にして筒状にし、両
端を接着剤で接着してシュリンクラベルを作製した。

ポリエチレンテレフタレート製ボトル（以下、単に「PETボトル」
ともいう）の外側に位置を決めて上記シュリンクラベルを仮止めし、１

00℃のオーブンに3分間入れたところ、シュリンクラベルの収縮力と感熱性粘着剤の粘着力により、所望の位置にラベルは固定された。

実施例〇2

上記で調製した固体可塑剤水分散液〇1と〇3とを、固形分重量比で
5、ビス（シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル）フタレート：
トリメチルヒドロキノンジアセテート=50：50となるように配合
した固体可塑剤水分散液中に、熱可塑性樹脂としてのアクリル系重合体
（2-エチルヘキシルアクリレート-スチレン-アクリル酸共重合体、
ガラス転移温度 T_g ：25℃）の水系エマルジョン、粘着付与剤として
10のテルペン樹脂の水系分散液及び水を加えて均一になるまで攪拌し、固
形分濃度50重量%の感熱性粘着剤（熱可塑性樹脂組成物）を得た。こ
のときの配合比は、固体可塑剤100重量部に対して熱可塑性樹脂（ア
クリル系重合体）17重量部、粘着付与剤（テルペン樹脂）26重量部
であった。

15 片面が印刷された厚さ30 μ mのポリエチレン製シュリンクフィルムの
印刷面に、上記で調製した感熱性粘着剤を、幅1mm間隔のストライ
プ状にグラビア塗工し、40℃で乾燥させた。フィルムを幅7cm、長
さ29cmに切断し、粘着剤層を内側にして筒状にし、両端をヒートシ
ールしてシュリンクラベルを作製した。

20 PETボトルの外側に位置を決めて上記シュリンクラベルを仮止めし
、120℃のオーブンに3分間入れたところ、シュリンクラベルの収縮
力と感熱性粘着剤の粘着力により、所望の位置にラベルは固定された。

実施例〇3

上記で調製した固体可塑剤水分散液〇1～〇3を、固形分重量比で、
25ビス（シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル）フタレート：レ
ゾルシノールビス〔ジ（2, 6-ジメチルフェニル）ホスフェート〕：

トリメチルハイドロキノンジアセテート＝35：35：35となるように配合した固体可塑剤水分散液中に、熱可塑性樹脂としてのアクリル系重合体（2-エチルヘキシルアクリレート-スチレン-アクリル酸共重合体、ガラス転移温度 T_g ：25℃）の水系エマルジョン、粘着付与剤としてのテルペン樹脂の水系分散液及び水を加えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度48重量%の感熱性粘着剤（熱可塑性樹脂組成物）を得た。このときの配合比は、固体可塑剤100重量部に対して熱可塑性樹脂（アクリル系重合体）17重量部、粘着付与剤（テルペン樹脂）26重量部であった。

10 片面が印刷された厚さ30 μ mのポリエチレン製シュリンクフィルムの印刷面とは反対側の面に、上記で調製した感熱性粘着剤を、網点状にグラビア塗工し、40℃で乾燥させた。フィルムを幅7cm、長さ29cmに切断し、粘着剤層を内側にして筒状にし、両端をヒートシールしてシュリンクラベルを作製した。

15 PETボトルの外側に位置を決めて上記シュリンクラベルを仮止めし、120℃のオーブンに3分間入れたところ、シュリンクラベルの収縮力と感熱性粘着剤の粘着力により、所望の位置にラベルは固定された。

実施例O4

上記で調製した固体可塑剤水分散液O1～O4を、固形分重量比で、
20 ビス（シス-3,3,5-トリメチルシクロヘキシル）フタレート：レゾルシノールビス〔ジ（2,6-ジメチルフェニル）ホスフェート〕：トリメチルハイドロキノンジアセテート：ジシクロヘキシルフタレート＝30：30：30：10となるように配合した固体可塑剤水分散液中に、熱可塑性樹脂としてのアクリル系重合体（2-エチルヘキシルアクリレート-スチレン-アクリル酸共重合体、ガラス転移温度 T_g ：25℃）の水系エマルジョン、粘着付与剤としてのテルペン樹脂の水系分散

25

液及び水を加えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度45重量%の感熱性粘着剤（熱可塑性樹脂組成物）を得た。このときの配合比は、固体可塑性剤100重量部に対して熱可塑性樹脂（アクリル系重合体）17重量部、粘着付与剤（テルペン樹脂）26重量部であった。

- 5 片面が印刷された厚さ25 μ mのポリエチレンテレフタレート製シュリンクフィルムの印刷面に、上記で調製した感熱性粘着剤を、幅7 cm、長さ29 cmの範囲に1ヶ所だけ1 cm角にグラビア塗工し、40℃で乾燥させた。フィルムを幅7 cm、長さ29 cmに切断し、粘着剤層を内側にして筒状にし、両端をヒートシールしてシュリンクラベルを作製した。

PETボトルの外側に位置を決めて上記シュリンクラベルを仮止めし、120℃のオーブンに3分間入れたところ、シュリンクラベルの収縮力と感熱性粘着剤の粘着力により、所望の位置にラベルは固定された。

比較例O1

- 15 厚さ25 μ mのポリ塩化ビニル製シュリンクフィルムを幅7 cm、長さ29 cmに切断し、筒状にした後、両端を接着剤で接着してシュリンクラベルを作製した。PETボトルの外側に位置を決めて上記シュリンクラベルを仮止めし、100℃のオーブンに3分間入れたところ、シュリンクラベルの収縮力により、所望の位置にラベルは固定された。

20 比較例O2

- 片面が印刷された厚さ30 μ mのポリエチレン製シュリンクフィルムを幅7 cm、長さ29 cmに切断し、印刷面を内側にして筒状にし、両端をヒートシールしてシュリンクラベルを作製した。PETボトルの外側に位置を決めて上記シュリンクラベルを仮止めし、120℃のオーブンに3分間入れたところ、シュリンクラベルの収縮力により、所望の位置にラベルは固定された。

比較例〇 3

上記で調製したジシクロヘキシルフタレートの水分散液（固体可塑剤水分分散液 4）中に、熱可塑性樹脂としてのアクリル系重合体（2-エチルヘキシルアクリレート-スチレン-アクリル酸共重合体、ガラス転移温度 T_g : 25℃）の水系エマルジョン、粘着付与剤としてのテルペン樹脂の水系分散液及び水を加えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度 50 重量%の感熱性粘着剤を得た。このときの配合比は、固体可塑剤（ジシクロヘキシルフタレート）100 重量部に対して熱可塑性樹脂（アクリル系重合体）17 重量部、粘着付与剤（テルペン樹脂）26 重量部であった。

片面が印刷された厚さ 25 μm のポリ塩化ビニル製シュリンクフィルムの印刷面に、上記で調製した感熱性粘着剤を、バーコーターを用いて乾燥後の塗工量が 10 g/m^2 となるように塗工し、40℃で2分間乾燥させた。フィルムを幅 7 cm、長さ 29 cm に切断し、粘着剤層を内側にして筒状にし、両端を接着剤で接着してシュリンクラベルを作製した。

PET ボトルの外側に位置を決めて上記シュリンクラベルを仮止めし、100℃のオーブンに3分間入れたところ、シュリンクラベルの収縮力と感熱性粘着剤の粘着力により、所望の位置にラベルは固定された。

20 性能試験

(透明性)

シュリンクラベルを貼り付けた PET ボトルを 23℃、50% RH の雰囲気下に放置し、1日後、1ヶ月後、3ヶ月後に透明性を目視で確認した。その結果を表 18 に示す。

25 (接着性)

シュリンクラベルを貼り付けた PET ボトルを -5℃の条件下に 10

時間、23℃、50%RHの条件下に10時間、40℃、80%RHの条件下に10時間、23℃、50%RHの条件下に10時間放置するサイクル試験を10サイクル繰り返し、ラベルが落下するか否かを確認し、落下しなかった場合を○、落下した場合を×とした。結果を表18に示す。

表18

	透明性			接着性
	1日後	1ヶ月後	3ヶ月後	
実施例01	透明	透明	透明	○
実施例02	透明	透明	透明	○
実施例03	透明	透明	透明	○
実施例04	透明	透明	透明	○
比較例01	透明	透明	透明	×
比較例02	透明	透明	透明	×
比較例03	透明	不透明	不透明	×

表18の結果から明らかなように、比較例○1及び○2のラベルはPETボトルの環境変化による変形に追従できずに落下し、比較例○3のラベルは1ヶ月後に固体可塑剤が再結晶化して不透明となって印刷部が見えにくくなるとともに、接着強度が低下して落下した。これに対し、実施例○1～○4のラベルは3ヶ月後でも高い透明性を維持しており、また接着強度も低下せず、落下しなかった。

実施例 P 1

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、窒素導入管及び温度計を備えた 2
リットルの反応容器に、イソプロピルアルコール（以下「IPA」と略
する）219 重量部を入れ、攪拌しながらアゾビスイソブチロニトリル
5 （以下「AIBN」と略する）0.62 重量部を加えて溶解し、80℃
に加温した。共重合成分として、メチルメタクリレート（MMA）13
5.7 重量部、n-ブチルアクリレート（BA）86.3 重量部、アク
リル酸（AA）7.39 重量部、3-メタクリロキシプロピルトリメト
キシシラン（日本ユニカー（株）製、A-174）4.94 重量部、及
10 び α -（3-メタクリロキシプロピル）ポリジメチルシロキサン（チッ
ソ（株）製、FM-0711）12.3 重量部を混合し、滴下ロート
を用いて約 4 時間かけて反応容器に滴下した。滴下終了後、追加触媒とし
て AIBN 0.25 重量部を IPA 25 重量部に溶解して、反応容器に
滴下し、さらに 2 時間反応を保持した。

15 重合終了後、攪拌を続けながら、25%アンモニア水 6.95 重量部
を反応容器に加え、水 705 重量部を約 2 時間かけて反応容器に滴下し
てエマルション化した。

エマルション化後、ロータリーエバポレーターを用いて IPA を蒸発
させ、目的の水系樹脂組成物を得た。この水系樹脂組成物の固形分は 4
20 0 重量%であった。

実施例 P 2

共重合成分として、n-ブチルアクリレートの量を 74.0 重量部、
 α -（3-メタクリロキシプロピル）ポリジメチルシロキサン（FM-
0711）の量を 24.7 重量部とした以外は実施例 P 1 と同様に、重
25 合反応及びエマルション化を行い、水系樹脂組成物を得た。

実施例 P 3

共重合成分として、 n -ブチルアクリレートの量を49.3重量部、 α -(3-メタクリロキシプロピル)ポリジメチルシロキサン(FM-0711)の量を49.3重量部とした以外は実施例P1と同様に、重合反応及びエマルジョン化を行い、水系樹脂組成物を得た。

5 実施例P4

共重合成分として、 n -ブチルアクリレートを使用せず、 α -(3-メタクリロキシプロピル)ポリジメチルシロキサン(FM-0711)の量を98.7重量部とした以外は実施例P1と同様に、重合反応及びエマルジョン化を行い、水系樹脂組成物を得た。

10 実施例P5

共重合成分として、FM-0711の代わりに α -(3-メタクリロキシプロピル)ポリジメチルシロキサン(チッソ(株)製、FM-0725)12.3重量部を使用した以外は実施例P1と同様に、重合反応及びエマルジョン化を行い、水系樹脂組成物を得た。

15 実施例P6

共重合成分として、 n -ブチルアクリレートの量を74.0重量部、 α -(3-メタクリロキシプロピル)ポリジメチルシロキサン(FM-0725)の量を24.7重量部とした以外は実施例P5と同様に、重合反応及びエマルジョン化を行い、水系樹脂組成物を得た。

20 実施例P7

共重合成分として、 n -ブチルアクリレートの量を49.3重量部、 α -(3-メタクリロキシプロピル)ポリジメチルシロキサン(FM-0725)の量を49.3重量部とした以外は実施例P5と同様に、重合反応及びエマルジョン化を行い、水系樹脂組成物を得た。

25 実施例P8

共重合成分として、 n -ブチルアクリレートを使用せず、 α -(3-

メタクリロキシプロピル) ポリジメチルシロキサン (FM-0725) の量を 98.7 重量部とした以外は実施例 P 5 と同様に、重合反応及びエマルジョン化を行い、水系樹脂組成物を得た。

実施例 P 9

- 5 共重合成分として、FM-0711 の代わりにポリメチル (3-メタクリロキシプロピル) シロキサン (日本ユニカー (株)、F3-009-05) 12.3 重量部を使用した以外は実施例 P 1 と同様に、重合反応及びエマルジョン化を行い、水系樹脂組成物を得た。

比較例 P 1

- 10 共重合成分として、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (A-174) を使用しなかった以外は実施例 P 1 と同様に、重合反応及びエマルジョン化を行い、水系樹脂組成物を得た。

比較例 P 2

- 15 共重合成分として、 α -(3-メタクリロキシプロピル) ポリジメチルシロキサン (FM-0711) を使用しなかった以外は実施例 P 1 と同様に、重合反応及びエマルジョン化を行い、水系樹脂組成物を得た。

比較例 P 3

- 20 共重合成分として、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (A-174) を使用しなかった以外は実施例 P 9 と同様に、重合反応及びエマルジョン化を行い、水系樹脂組成物を得た。

比較例 P 4

- 25 共重合成分として、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (A-174) 及び α -(3-メタクリロキシプロピル) ポリジメチルシロキサン (FM-0711) を使用しなかった以外は実施例 P 1 と同様に、重合反応及びエマルジョン化を行い、水系樹脂組成物を得た。

以上の実施例 P 1 ~ P 9 及び比較例 P 1 ~ P 4 の水系樹脂組成物の組

成を表 19 に示す。

表 19

樹脂組成表

	実施例 P1	実施例 P2	実施例 P3	実施例 P4	実施例 P5	実施例 P6	実施例 P7	実施例 P8	実施例 P9	比較例 P1	比較例 P2	比較例 P3	比較例 P4
MMA	135.7	135.7	135.7	135.7	135.7	135.7	135.7	135.7	135.7	135.7	135.7	135.7	135.7
BA	86.3	74.0	49.3	—	86.3	74.0	49.3	—	86.3	86.3	86.3	86.3	86.3
AA	7.39	7.39	7.39	7.39	7.39	7.39	7.39	7.39	7.39	7.39	7.39	7.39	7.39
A-174	4.94	4.94	4.94	4.94	4.94	4.94	4.94	4.94	4.94	—	4.94	—	—
FM-0711	12.3	24.7	49.3	98.7	—	—	—	—	—	12.3	—	—	—
FM-0725	—	—	—	—	12.3	24.7	49.3	98.7	—	—	—	—	—
F3-009-05	—	—	—	—	—	—	—	—	12.3	—	—	12.3	—

(水性塗料の配合)

実施例 P 1 ～ P 9 及び比較例 P 1 ～ P 4 で得られた水系樹脂組成物それぞれについて、下記表 20 の配合処方で水系コーティング剤を得た。

表 20

酸化チタン (石原産業製、R630)	31.34重量部
ヒドロキシエチルセルロース (ダイセル化学工業製、SP600)	0.27重量部
脱イオン水	7.73重量部
4%トリポリリン酸ナトリウム	3.40重量部
消泡剤	0.43重量部
防カビ剤	0.43重量部
プライマル850 (ローム&ハース社製)	0.68重量部
水系樹脂組成物 (固形分)	53.32重量部

(試験例)

実施例 P 1 ～ P 9 及び比較例 P 1 ～ P 4 で得られた水系樹脂組成物、水系コーティング剤について、以下の性能評価を行った。

1. 耐水性試験

アクリル板に固形分 20 重量%に調整した水系樹脂組成物を No. 12 のバーコーターで塗布し、105℃で5分間硬化乾燥した。その後、アクリル板を20℃の水槽に7日間浸漬し、塗膜の変化を目視で評価した。

◎：変化なし、○：一部白化、△：白化、×：塗膜なし（溶解）

2. 耐熱水性試験

アクリル板に固形分 20 重量%に調整した水系樹脂組成物を No. 14 のバーコーターで塗布し、105℃で5分間硬化乾燥した。その後、アクリル板を80℃の水槽に2時間浸漬し、塗膜の変化を目視で評価した。

◎：変化なし、○：一部白化、△：白化、×：塗膜なし（溶解）

3. 耐溶剤性試験

耐水性試験と同様に作製したアクリル板上の塗膜に、メタノールに浸した綿棒によりラビング試験を行い、塗膜の溶解するまでに要した回数を記録した。

5 4. 密着性試験

ポリエチレンテレフタレート板（PET板）に固形分20重量%に調整した水系樹脂組成物をNo. 14のバーコーターで塗布し、105℃で5分間硬化乾燥した。その後、PET板をセロテープにより基盤目剥離試験を行い、塗膜の残存状態を目視により評価した。100箇所うちの塗膜の残存している数を示した。

5. 耐候性試験

アルミニウム板に水系塗料化した水系コーティング剤をNo. 12のバーコーターで塗布し、105℃で5分間硬化乾燥しテストピースとした。テストピースをQUV促進耐候試験機にかけ、1500時間促進試験を行い、グロスメーターにより、光沢保持率を定量した。

6. 耐汚染性試験

耐候性試験と同様のテストピースを屋外に置いて1か月間自然暴露試験を行い、汚染の度合いを目視により評価した。

◎：汚れなし、○：一部汚れあり、△：汚れあり、×：塗膜劣化

20 以上の試験結果を表21に示す。

表 2 1

	耐水性	耐熱水性	耐溶剤性	密着性	耐候性 光沢保持率(%)	耐汚染性
5 実施例P1	◎	○	30回以上	100/100	85	◎
実施例P2	◎	○	30回以上	100/100	90	◎
実施例P3	◎	○	30回以上	100/100	92	◎
実施例P4	◎	○	30回以上	100/100	96	◎
実施例P5	◎	◎	30回以上	100/100	87	◎
実施例P6	◎	◎	30回以上	100/100	90	◎
実施例P7	◎	◎	30回以上	100/100	94	◎
10 実施例P8	◎	◎	30回以上	100/100	98	◎
実施例P9	◎	◎	30回以上	100/100	94	◎
比較例P1	△	△	5回	74/100	75	○
比較例P2	○	△	20回	93/100	60	△
比較例P3	△	△	10回	76/100	77	○
比較例P4	×	×	2回	21/100	塗膜劣化	×

表 2 1 より、実施例 P 1 ～ P 9 によるものはいずれも、耐水性、耐溶剤性及び密着性に優れると共に、耐候性及び耐汚染性にも優れる。これに対して、比較例 P 2 のものは、耐候性、耐汚染性に劣り、比較例 P 1 及び P 3 のものは、特に耐水性、耐溶剤性、密着性に劣る。

製造例 Q 1

シエル成分共重合体（高分子分散剤）の合成

20 攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、窒素導入管及び温度計を備えた 2 リットルの反応容器にイソプロピルアルコール（以下「IPA」と略す）220 重量部を入れ、攪拌しながらアゾビスイソブチロニトリル（以下「AIBN」と略す）2.6 重量部を加えて溶解し、80℃に加温した。共重合成分として、メチルメタクリレート（以下「MMA」と略す）25 137.5 重量部、n-ブチルアクリレート（以下「BA」と略す）75.0 重量部、アクリル酸（以下「AA」と略す）25.0 重量部及

びブレンマー P E 2 0 0 (日本油脂製) 1 2 . 5 重量部を混合し、この共重合成成分混合物を滴下ロートを用いて約 3 時間かけて反応容器に滴下した。滴下終了後、追加触媒として A I B N 1 . 0 重量部を I P A 2 5 重量部に溶解して、反応容器に滴下し、さらに 2 時間反応を保持した。重合終了後、攪拌を続けながら、2 5 % アンモニア水 2 3 . 6 重量部を反応容器に加え、脱イオン水 8 7 5 重量部を約 1 時間かけて反応容器に滴下して水性化した。水性化後、ロータリーエバポレーターを用いて I P A を蒸発させ、目的のシェル成分 (高分子分散剤) を得た。このシェル成分の固形分濃度 2 8 . 5 重量%、T g (計算値) 3 5 °C であった。

製造例 Q 2 ~ Q 7

表 2 2 に示すモノマー組成とした以外は、製造例 Q 1 と同様にして、シェル成分共重合体 (高分子分散剤) の合成を行った。

表 2 2

シェル成分共重合体

	製造例Q1	製造例Q2	製造例Q3	製造例Q4	製造例Q5	製造例Q6	製造例Q7
モノマー組成 (重量部)							
MMA	137.5	0	37.5	200.0	212.5	160.0	25.0
BA	75.0	212.5	175.0	12.5	0	75.0	75.0
AA	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	2.5	137.5
ブレンマー P E 2 0 0	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5
合計	250.0	250.0	250.0	250.0	250.0	250.0	250.0
固形分濃度 (重量%)	28.5	29.1	29.0	29.3	29.1	29.2	29.0
T g (°C) (計算値)	35	-41.4	-24.6	88.9	102.1	34.8	35.2

実施例 Q 1

コア／シェル型水性エマルションの合成

脱イオン水 87.9 重量部に製造例 Q 1 で合成された高分子分散剤 210.8 重量部（固形分重量：60.1 重量部）を溶解し、それにステレン（以下「ST」と略す）28.8 重量部、2-エチルヘキシルアクリレート（以下「EHA」と略す）7.2 重量部、エピコート 828（油化シェルエポキシ製）24.0 重量部及び t-ドデシルメルカプタン（以下「TDM」と略す）0.6 重量部を入れて、ホモジナイザーでプレエマルション化した。

10 このプレエマルションを攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、窒素導入管及び温度計を備えた 2 リットルの反応容器に入れて、60℃まで加熱した。反応容器が 60℃になった時点で、脱イオン水 14 重量部にハーブチル H 69（日本油脂製）0.34 重量部を溶解した水溶液と脱イオン水 3.5 重量部にレドール C（住友精化製）0.34 重量部を溶解した水溶液を滴下し、重合を開始した。1.5 時間重合後、さらに後添触媒として、脱イオン水 6 重量部にハーブチル H 69 0.14 重量部を溶解した水溶液と脱イオン水 1.5 重量部にレドール C 0.14 重量部を溶解した水溶液を滴下し、さらに 1.5 時間熟成を行った。この水系エマルションは、固形分濃度 29 重量%、pH 8.5、30℃での B 型粘度計による粘度 11.0 cP であった。

水系コーティング組成物の製造

次に、この水系エマルション 99.3 重量部に珪酸 Na（ $x=4$ 、濃度 30 重量%）384 重量部を混合し、脱イオン水 454.8 重量部で希釈して、目的の水系コーティング組成物を得た。この水系コーティング組成物は、固形分濃度 15 重量%、pH 11、30℃での B 型粘度計による粘度 3 cP であった。

得られた水系コーティング組成物について、次のようにして、保存安定性試験及び密着性試験を行った。

(保存安定性試験)

水系コーティング組成物を密閉容器に入れ、この密閉容器を50℃の熱風乾燥機中で7日間放置した。放置後の組成物の状態を目視により評価した。

○：変化なし

△：やや増粘

×：グリッツ発生

10 (密着性試験)

1m×1mの大きさの珪酸カルシウム板を切削加工して、10cm間隔に幅1cm、深さ4mmの溝を形成した。この珪酸カルシウム板基材を100℃で8分間予熱後、水系コーティング組成物をスプレーにて80g/m² (W e t 量) 塗布し、40秒放置後、この上にアレスアクアグロス (関西ペイント製、水系アクリル壁用塗料) の20%水希釈物を110g/m² (W e t 量) 塗布し、100℃で4分間乾燥させた。得られた塗材を室温で24時間放置後、J I S A 5422に規定された塗膜の密着性試験を行い、塗膜剥離率 (%) を求め、密着性を評価した。また、60℃温水に24時間浸漬後の密着性試験も行った。

20 実施例Q2～Q15

シェル成分共重合体として表23に示す各製造例のものをを用い、表23に示すコア成分モノマー組成とした以外は、実施例Q1と同様の操作により、コア/シェル型水性エマルジョンの合成を行った。

次に、実施例Q1と同様の操作により、各水系エマルジョンと、珪酸Na (x=4、濃度30重量%) 又は珪酸Li (x=4.5、濃度22.2重量%：実施例Q6) とを、表23に示すエマルジョン：珪酸塩重

量比となるように配合し、それぞれ目的の水系コーティング組成物を得た。

得られた各水系コーティング組成物について、実施例Q 1と同様の保存安定性試験及び密着性試験を行った。

5 実施例Q 1 6 ～Q 2 1 及び比較例Q 1 ～Q 4

シェル成分共重合体として表 2 4 に示す各製造例のものをを用い、表 2 4 に示すコア成分モノマー組成とした以外は、実施例Q 1と同様の操作により、コア／シェル型水性エマルジョンの合成を行った。

次に、実施例Q 1と同様の操作により、各水系エマルジョンと、珪酸
10 Na (x = 4、濃度 3 0 重量%) とを、表 2 4 に示すエマルジョン：珪酸塩重量比となるように配合し、それぞれ水系コーティング組成物を得た。

得られた各水系コーティング組成物について、実施例Q 1と同様の保存安定性試験及び密着性試験を行った。

15 比較例Q 5

実施例Q 1で合成したコア／シェル型水性エマルジョン単独のものについて、実施例Q 1と同様の保存安定性試験及び密着性試験を行った。

比較例Q 6

実施例Q 1で用いた珪酸Na単独のものについて、実施例Q 1と同様の
20 の保存安定性試験及び密着性試験を行った。

比較例Q 7

1 リットルのフラスコに脱イオン水 3 5 . 0 重量部にエマルゲン 9 3
5 (花王製) 3 . 1 5 重量部を加えて攪拌溶解した。さらにST 2 8
2 重量部、EHA 7 . 2 重量部、エピコート 8 2 8 2 4 . 0 重量
25 部及びTDM 0 . 6 重量部を入れて、ホモジナイザーでプレエマルシ
ョン化した。

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、窒素導入管及び温度計を備えた 2
リットルの反応容器に脱イオン水 51.3 重量部を入れ、攪拌しながら
60℃に加熱した。反応容器が 60℃になった時点で、脱イオン水 12
.3 重量部にハーブチル H69 0.21 重量部を溶解した水溶液と脱
5 イオン水 12.3 重量部にレゾール C 0.21 重量部を溶解した水溶
液と上記プレエマルジョンとを滴下ロートより 3 時間かけて滴下し、重
合を行った。滴下終了後さらに 3 時間熟成を行い、冷却後、25%アン
モニア水で pH 8.5 になるまで中和し、これをコア成分とした。この
コア成分は固形分濃度 35 重量%、pH 8.5 であった。

- 10 次に、攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、窒素導入管及び温度計を備
えた 2 リットルの反応容器にコア成分 171.4 重量部、脱イオン水 1
04.19 重量部を加えて 60℃に加熱した。反応容器が 60℃になっ
た時点で、脱イオン水 32.2 重量部にハーブチル H69 0.46 重
量部を溶解した水溶液と、脱イオン水 32.2 重量部にレゾール C 0
15 .46 重量部を溶解した水溶液と、MMA 33.0 重量部、BA 1
8.0 重量部、AA 3.0 重量部及びブレンマー PE200 1.5
重量部の混合物とを滴下ロートより 2 時間かけて反応容器に滴下し、重
合を行った。滴下終了後、さらに 3 時間熟成を行い、冷却後、25%ア
ンモニア水で pH 8.5 になるまで中和し、水系エマルジョンを得た。
20 この水系エマルジョンは固形分濃度 29 重量%、pH 8.5、30℃で
の B 型粘度計による粘度 9 c p であった。

さらに、実施例 Q1 と同様の操作により、水系エマルジョンと、珪酸
Na ($x=4$ 、濃度 30 重量%) とを、エマルジョン：珪酸塩重量比が
2：8 となるように配合した。珪酸 Na の配合によりゲル化が起こった
25 。

この例においては、コア成分共重合体の合成後に、アクリル酸を添加

したため、重合速度が遅いアクリル酸がシェル部に完全に共重合されず
に、水相中でかなりのポリアクリル酸が生成し、目的のコア／シェル型
構造にはなっていなかったものと考えられる。その水相中のポリアクリ
ル酸のために、珪酸Naの配合によりエマルションが不安定化し、ゲル
5 化したものと考えられる。

10

15

20

25

5

[illegible]

表 2 4

シエール成分	実施例 Q16	製造例 Q2	比較例 Q1	製造例 Q5	比較例 Q6	製造例 Q7	比較例 Q2	製造例 Q1	比較例 Q2	製造例 Q18	製造例 Q19	比較例 Q3	製造例 Q4	製造例 Q20	製造例 Q21	比較例 Q5	比較例 Q6	比較例 Q7
仕込み量(重量部)	28.2	28.2	28.2	28.2	28.2	28.2	28.2	28.2	28.2	28.2	28.2	28.2	28.2	28.2	28.2	28.2	28.2	28.2
コア成分モノマー (重量部)	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2
EP 828	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	10	24	24	44.8	3.2	24	24	24
GMA	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
M-GMA	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CYM	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CHPMA	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
TDM	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.08	0.6	0.6	0.6
コア成分 T _g (°C)	-24.6	-24.6	-24.6	-24.6	-24.6	-24.6	-24.6	-24.6	-24.6	-24.6	104.8	-24.6	-24.6	-24.4	-27.1	-24.6	-24.6	-24.6
コア：シエール比	5:5	5:5	5:5	5:5	5:5	5:5	5:5	5:5	5:5	5:5	5:5	5:5	5:5	15:1	1:15	5:5	5:5	5:5
固形分濃度 (重量%)	29	29	29	29	29	29	29	29	29	29	29	29	29	ゲル化	29	29	29	29
粘度 (c p)	11	10	10	10	332	11	11	11	11	11	11	11	11	—	215	11	—	10
水溶性珪酸塩	珪酸Na	珪酸Na	珪酸Na	珪酸Na	珪酸Na	珪酸Na	珪酸Na	珪酸Na	珪酸Na	珪酸Na	珪酸Na	珪酸Na	珪酸Na	珪酸Na	珪酸Na	珪酸Na	珪酸Na	珪酸Na
エマルション	2:8	2:8	2:8	2:8	2:8	2:8	2:8	2:8	2:8	2:8	2:8	1:15	15:1	2:8	2:8	10:0	0:10	2:8
：珪酸塩比	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	—	15	15	15	ゲル化
固形分濃度 (重量%)	3	2	—	28	2	2	2	2	2	2	3	2	5	—	216	3	2	—
粘度 (c p)	3	2	—	28	2	2	2	2	2	2	3	2	5	—	216	3	2	—

(表 2 3、表 2 4 の備考)

コア成分モノマーの略号は、次の通りである。

EP 8 2 8 : エピコート 8 2 8

GMA : グリシジルメタクリレート

5 M-GMA : メチルグリシジルメタクリレート

CYM : (3, 4-エポキシシクロヘキシル) メチルメタクリレート

CHPMA : 3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート

以上の実施例 Q 1 ~ Q 2 1 及び比較例 Q 1 ~ Q 7 の評価結果を表 2 5 に示す。

10 表 2 5 より、実施例 Q 1 ~ Q 1 9 では、保存安定性に優れ、また珪酸カルシウム板基材の平面部及び切削加工部 (溝部) のいずれにおいても実用上十分な密着性が得られた。特に、実施例 Q 1 ~ Q 1 5 は、好ましい実施例であり、より良好な結果が得られた。

15 実施例 Q 2 1 では、保存安定性に優れるが、切削加工部の密着性がやや劣った。実施例 Q 2 0 では、コア成分がシェル成分に比べて多すぎ、安定なコア/シェル型エマルションが得られなかった。

比較例 Q 2、Q 3、Q 4、Q 5、Q 6 では、密着性が劣った。また、比較例 Q 1、Q 7 では、珪酸塩の配合時にゲル化が起こり、評価できなかった。

20

25

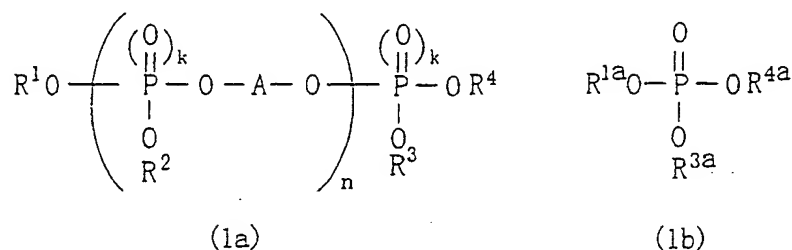
表 2 5

	密着性・塗膜剥離率(%)				保存安定性
	室温、24時間後		60℃温水、24時間浸漬後		
	平面部	切削加工部 (溝部)	平面部	切削加工部 (溝部)	
実施例Q1	0.2	2.1	0.3	2.5	○
実施例Q2	0.3	1.9	0.2	2.3	○
実施例Q3	0.2	2.1	0.2	2.3	○
実施例Q4	0.3	2.0	0.2	2.3	○
実施例Q5	0.4	2.6	0.3	2.5	○
実施例Q6	0.2	1.7	0.3	3.1	○
実施例Q7	0.6	3.7	0.7	3.6	○
実施例Q8	0.9	4.2	0.8	4.4	○
実施例Q9	0.3	2.3	0.4	2.6	○
実施例Q10	0.2	2.4	0.2	2.7	○
実施例Q11	0.3	2.8	0.2	2.6	○
実施例Q12	0.4	3.0	0.5	3.3	○
実施例Q13	0.5	3.3	0.4	3.7	○
実施例Q14	0.4	2.9	0.6	3.2	○
実施例Q15	0.6	3.4	0.9	4.1	○
実施例Q16	1.5	4.9	1.7	5.0	○
実施例Q17	2.0	5.2	2.3	5.3	○
比較例Q1	—	—	—	—	—
比較例Q2	2.1	5.6	10.5	36.2	○
実施例Q18	1.3	4.5	1.5	4.7	○
実施例Q19	1.7	4.6	1.9	4.8	○
比較例Q3	4.9	29.4	16.1	43.1	○
比較例Q4	18.4	69.1	19.9	74.5	○
実施例Q20	—	—	—	—	—
実施例Q21	1.9	5.1	3.1	6.9	○
比較例Q5	90.8	97.2	98.6	99.1	○
比較例Q6	13.5	59.6	18.2	72.9	○
比較例Q7	—	—	—	—	—

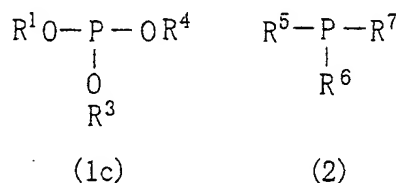
請 求 の 範 囲

1. 熱可塑性樹脂及び固体可塑剤を含有する熱可塑性樹脂組成物であ
 5 って、前記固体可塑剤が、(i) (A) (A1) 1若しくは複数のアルキ
 ル基で置換され且つ置換基の炭素数の合計が3以上である置換シクロヘ
 キサン環若しくは置換シクロヘキセン環を有するアルコール又は (A2)
 6員炭素環を少なくとも含む橋かけ環を有するアルコールと (B) 多塩
 基酸との多エステル化合物、(iia) 融点55～100℃のリン化合物
 、又は下記式 (1a)、(1b)、(1c) 若しくは (2)

10



15



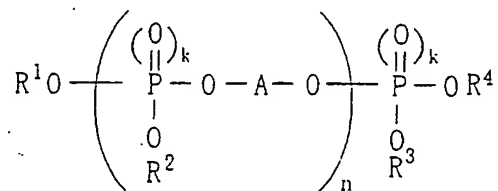
- 20 (式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^{1a} 、 R^{3a} 、 R^{4a} 、 R^5 、 R^6 、 R^7 はそ
 れぞれ炭化水素基又は複素環式基を示し、Aは2価の炭化水素基又は複
 素環式基を示し、kは0又は1を示し、nは1～3の整数を示す。但し
 、 R^{1a} 、 R^{3a} 及び R^{4a} は同時にフェニル基又は4-tert-ブチルフェニル
 基ではない。式 (1a) における R^1 と R^2 とA、 R^3 と R^4 とA、式 (1b)
 25 における R^{1a} と R^{3a} と R^{4a} 、式 (1c) における R^1 と R^3 と R^4 、式 (2)
) における R^5 と R^6 と R^7 は、それぞれ2以上の基が互いに結合してリ

ン原子を含む環を形成していてもよい)

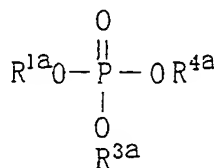
で表されるリン化合物、及び (iii a) (C) (C1) ベンゼン環がアルキル基で置換されていてもよいハイドロキノン若しくはレゾルシノール又は (C2) ベンゼン環がアルキル基で置換されたカテコールと (D) 有機一塩基酸とのジエステル化合物の 3 種の化合物群から選択された少なくとも 1 種の化合物であることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

2. 熱可塑性樹脂及び固体可塑剤を含有する熱可塑性樹脂組成物であって、前記固体可塑剤が、(i) (A) (A1) 1 若しくは複数のアルキル基で置換され且つ置換基の炭素数の合計が 3 以上である置換シクロヘキサン環若しくは置換シクロヘキセン環を有するアルコール又は (A2) 6 員炭素環を少なくとも含む橋かけ環を有するアルコールと (B) 多塩基酸との多エステル化合物、(ii a) 融点 55 ~ 100℃ のリン化合物、又は下記式 (1a)、(1b)、(1c) 若しくは (2)

15

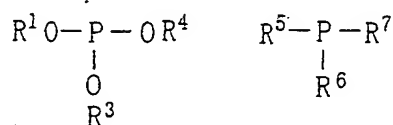


(1a)



(1b)

20



(1c)

(2)

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^{1a} 、 R^{3a} 、 R^{4a} 、 R^5 、 R^6 、 R^7 はそれぞれ炭化水素基又は複素環式基を示し、Aは2価の炭化水素基又は複素環式基を示し、kは0又は1を示し、nは1~3の整数を示す。但し

、 R^{1*} 、 R^{3*} 及び R^{4*} は同時にフェニル基又は4-tert-ブチルフェニル基ではない。式(1a)における R^1 と R^2 とA、 R^3 と R^4 とA、式(1b)における R^{1*} と R^{3*} と R^{4*} 、式(1c)における R^1 と R^3 と R^4 、式(2)における R^5 と R^6 と R^7 は、それぞれ2以上の基が互いに結合してリン原子を含む環を形成していてもよい)

で表されるリン化合物、(iii) ジオキシベンゼン誘導体、及び(iv) ジシクロヘキシルフタレート of 4種の化合物群のうち少なくとも2種の化合物群に含まれる化合物の組み合わせにより構成されていることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

- 10 3. 熱可塑性樹脂及び固体可塑剤を含有する熱可塑性樹脂組成物であって、前記固体可塑剤が、(i) (A) (A1) 1若しくは複数のアルキル基で置換され且つ置換基の炭素数の合計が3以上である置換シクロヘキサン環若しくは置換シクロヘキセン環を有するアルコール又は(A2) 6員炭素環を少なくとも含む橋かけ環を有するアルコールと(B) 多塩
- 15 基酸との多エステル化合物と、(ii) リン化合物との組み合わせにより構成されていることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

4. 多エステル化合物(i) が、(A11) 1若しくは複数のアルキル基で置換され且つ置換基の炭素数の合計が3以上である置換シクロヘキサノール又は(A21) ヒドロキシル基若しくはヒドロキシメチル基が結合した6員飽和炭素環を少なくとも含む橋かけ環を有するアルコールと
- 20 (B) 多塩基酸との多エステル化合物である請求の範囲第1項～第3項の何れかの項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

5. 置換シクロヘキサノールが、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノールである請求の範囲第4項記載の熱可塑性樹脂組成物。

- 25 6. 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノールが、シス体、トランス体及びそれらの混合物から選択されたものである請求の範囲第5項記

載の熱可塑性樹脂組成物。

7. 多エステル化合物 (i) が、トランス体とシス体との比率 [トランス体/シス体 (重量比)] が 0/100 ~ 40/60 のビス (3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル) フタレートである請求項 4 記載の熱可塑性樹脂組成物。

8. 橋かけ環を有するアルコールが、ノルボルナン環、ノルボルネン環又はアダマンタン環を有するアルコールである請求の範囲第 4 項記載の熱可塑性樹脂組成物。

9. ジオキシベンゼン誘導体 (iii) が、(C) (C1) ベンゼン環がアルキル基で置換されていてもよいハイドロキノン若しくはレゾルシノール又は (C2) ベンゼン環がアルキル基で置換されたカテコールと (D) 有機一塩基酸とのジエステル化合物である請求の範囲第 2 項記載の熱可塑性樹脂組成物。

10. 熱可塑性樹脂及び固体可塑剤を含有する熱可塑性樹脂組成物であって、前記固体可塑剤が、ラットに 1000 mg/kg の用量で 7 日間連続経口投与したときにラットの精巣組織に対して組織学的な変化をもたらさない多塩基酸多エステル化合物であることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

11. 多塩基酸多エステル化合物がフタル酸ジエステルである請求の範囲第 10 項記載の熱可塑性樹脂組成物。

12. 固体可塑剤の含有量が熱可塑性樹脂 100 重量部に対して 30 ~ 1000 重量部である請求の範囲第 1 項 ~ 第 11 項の何れかの項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

13. さらに粘着付与剤を含有する請求の範囲第 1 項 ~ 第 12 項の何れかの項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

14. 熱可塑性樹脂が水に分散した水性組成物である請求の範囲第 1

項～第 13 項の何れかの項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

15 15. ガラス転移温度が -10°C ～ 25°C の熱可塑性樹脂及び固体可塑剤を含有し、且つ前記熱可塑性樹脂が水に分散した水性の熱可塑性樹脂組成物であって、前記固体可塑剤がリン化合物であることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

16. 請求の範囲第 1 項～第 15 項の何れかの項に記載の熱可塑性樹脂組成物を含有する感熱性粘着剤。

10 17. 熱可塑性樹脂及び固体可塑剤を含有する感熱性粘着剤であって、前記熱可塑性樹脂がエポキシ化合物 (E) と、重合性不飽和化合物の重合体 (F) とで構成されている感熱性粘着剤。

18. 熱可塑性樹脂が、重合体 (F) と、この重合体中に粒子状に分散したエポキシ化合物 (E) とで構成されている請求の範囲第 17 項記載の感熱性粘着剤。

15 19. 熱可塑性樹脂を、エポキシ化合物 (E) と、重合性不飽和化合物の重合体 (F) とで構成されたコア・シェル構造又はマイクロドメイン構造を有するポリマー粒子が水に分散した水系エマルジョンの形態で含む請求の範囲第 17 項又は第 18 項記載の感熱性粘着剤。

20 20. エポキシ化合物 (E) がエポキシ樹脂である請求の範囲第 17 項～第 19 項の何れかの項に記載の感熱性粘着剤。

21. 熱可塑性樹脂の含有量が、固体可塑剤 100 重量部に対して 15 ～ 200 重量部である請求の範囲第 17 項～第 20 項の何れかの項に記載の感熱性粘着剤。

22. さらに粘着付与剤を含有する請求の範囲第 17 項～第 21 項の何れかの項に記載の感熱性粘着剤。

25 23. 熱可塑性樹脂及び固体可塑剤を含有する感熱性粘着剤であって、前記熱可塑性樹脂が加水分解性シリル基を含有する重合性不飽和単量

体の重合体である感熱性粘着剤。

24. 熱可塑性樹脂が加水分解性シリル基を含有する重合性不飽和単量体のアクリル系重合体である請求の範囲第23項記載の感熱性粘着剤。

5 25. 熱可塑性樹脂が加水分解性シリル基を含有する重合性不飽和単量体0.05～30重量%を含む単量体成分の重合体である請求の範囲第23項又は第24項記載の感熱性粘着剤。

26. 熱可塑性樹脂の含有量が、固体可塑剤100重量部に対して15～200重量部である請求の範囲第23項～第25項の何れかの項に
10 記載の感熱性粘着剤。

27. さらに粘着付与剤を含有する請求の範囲第23項～第26項の何れかの項に記載の感熱性粘着剤。

28. 熱可塑性樹脂が水に分散した水性組成物である請求の範囲第23項～第27項の何れかの項に記載の感熱性粘着剤。

15 29. 熱可塑性樹脂及び固体可塑剤を含有する感熱性粘着剤であって、前記熱可塑性樹脂の重量平均分子量(Mw)が10万～50万である感熱性粘着剤。

30. 熱可塑性樹脂がアクリル系重合体である請求の範囲第29項記載の感熱性粘着剤。

20 31. 熱可塑性樹脂の含有量が固体可塑剤100重量部に対して15～200重量部である請求の範囲第29項又は第30項記載の感熱性粘着剤。

32. さらに粘着付与剤を含有する請求項29～31の何れかの項に記載の感熱性粘着剤。

25 33. 熱可塑性樹脂が水に分散した水性組成物である請求の範囲第29項～第32項の何れかの項に記載の感熱性粘着剤。

34. 熱可塑性樹脂、粘着付与剤及び固体可塑剤を含有する水性感熱性粘着剤であって、前記固体可塑剤の融点に対する、前記水性感熱性粘着剤を基材シート上において40℃で2分間加熱することにより形成される感熱性粘着剤層における固体可塑剤の融点降下が3℃未満であることを特徴とする水性感熱性粘着剤。

35. 水性感熱性粘着剤における固体可塑剤の平均粒子径が1～10μmである請求の範囲第34項記載の水性感熱性粘着剤。

36. 熱可塑性樹脂がアクリル系重合体である請求の範囲第34項又は第35項記載の水性感熱性粘着剤。

37. 固体可塑剤がフタル酸ジシクロヘキシルである請求の範囲第34項～第36項の何れかの項に記載の水性感熱性粘着剤。

38. 基材シートの少なくとも一方の面に請求の範囲第16項～第37項の何れかの項に記載の感熱性粘着剤で構成された粘着剤層が設けられている感熱性粘着シート。

39. 基材の少なくとも一方の面に請求の範囲第16項～第37項の何れかの項に記載の感熱性粘着剤を塗工して粘着剤層を設ける感熱性粘着シートの製造方法。

40. 熱可塑性樹脂、粘着付与剤及び固体可塑剤を含有する感熱性粘着剤層を基材シートの少なくとも一方の面に形成してなる感熱性粘着シートであって、該感熱性粘着シートを加熱して粘着性を発現させた後に被着体に貼付した場合の貼付から6ヶ月経過時点における接着力が、100gf/25mm以上600gf/25mm未満であることを特徴とする感熱性粘着シート。

41. 感熱性粘着剤層は、熱可塑性樹脂、粘着付与剤及び固体可塑剤を含有する感熱性粘着剤の水性分散物を基材シートの少なくとも一方の面に塗工し乾燥させることにより形成されることを特徴とする請求の範

図第 4 0 項記載の感熱性粘着シート。

4 2. 熱可塑性樹脂がアクリル系重合体である請求の範囲第 4 0 項又は第 4 1 項記載の感熱性粘着シート。

4 3. 固体可塑剤がフタル酸ジシクロヘキシルである請求の範囲第 4 0 項～第 4 2 項の何れかの項に記載の感熱性粘着シート。

4 4. 熱可塑性樹脂、粘着付与剤及び固体可塑剤を含有する感熱性粘着剤層を基材シートの少なくとも一方の面に形成してなる感熱性粘着シートであって、前記感熱性粘着剤の塗工量が $5 \text{ g} / \text{m}^2$ 未満であり、かつ前記感熱性粘着シートを加熱し粘着性を発現させて被着体に貼付した
10 ときの接着力が $100 \text{ gf} / 25 \text{ mm}$ 以上であることを特徴とする感熱性粘着シート。

4 5. 感熱性粘着剤層は、熱可塑性樹脂、粘着付与剤及び固体可塑剤を含有する感熱性粘着剤の水性分散物を基材シートの少なくとも一方の面に塗工し乾燥させることにより形成されることを特徴とする請求の範囲
15 第 4 4 項記載の感熱性粘着シート。

4 6. 感熱性粘着シートを加熱し粘着性を発現させて被着体に貼付してから 5 分経過時の接着力が $100 \text{ gf} / 25 \text{ mm}$ 以上であることを特徴とする請求の範囲第 4 4 項又は第 4 5 項記載の感熱性粘着シート。

4 7. 熱可塑性樹脂がアクリル系重合体である請求の範囲第 4 4 項～
20 第 4 6 項の何れかの項に記載の感熱性粘着シート。

4 8. 固体可塑剤がフタル酸ジシクロヘキシルである請求の範囲第 4 4 項～第 4 7 項の何れかの項に記載の感熱性粘着シート。

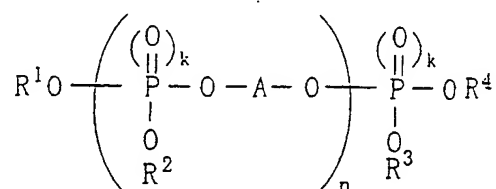
4 9. 基材の少なくとも一方の面に、構成単量体として親水性単量体を 5～50 モル% 含むアクリル系重合体と、固体可塑剤とで構成された
25 インク吸収層が形成されている記録用シート。

5 0. 親水性単量体が、カルボキシル基含有単量体、ヒドロキシル基

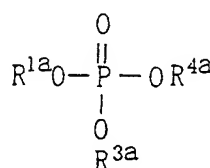
含有単量体、ポリオキシアルキレン単位を有する単量体から選択された少なくとも1種である請求の範囲第49項記載の記録用シート。

5 51. 固体可塑剤が、(i) (A) (A1) 1若しくは複数のアルキル基で置換され且つ置換基の炭素数の合計が3以上である置換シクロヘキサン環若しくは置換シクロヘキセン環を有するアルコール又は(A2) 6員炭素環を少なくとも含む橋かけ環を有するアルコールと(B) 多塩基酸との多エステル化合物、(iia) 融点55~100℃のリン化合物、又は下記式(1a)、(1b)、(1c)若しくは(2)

10

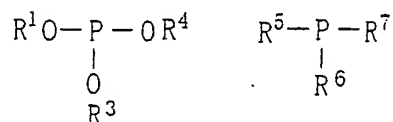


(1a)



(1b)

15



(1c)

(2)

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^{1a} 、 R^{3a} 、 R^{4a} 、 R^5 、 R^6 、 R^7 はそれぞれ炭化水素基又は複素環式基を示し、Aは2価の炭化水素基又は複素環式基を示し、kは0又は1を示し、nは1~3の整数を示す。但し、 R^{1a} 、 R^{3a} 及び R^{4a} は同時にフェニル基又は4-tert-ブチルフェニル基ではない。式(1a)における R^1 と R^2 とA、 R^3 と R^4 とA、式(1b)における R^{1a} と R^{3a} と R^{4a} 、式(1c)における R^1 と R^3 と R^4 、式(2)における R^5 と R^6 と R^7 は、それぞれ2以上の基が互いに結合してリン原子を含む環を形成していてもよい)

で表されるリン化合物、及び (iii a) (C) (C1) ベンゼン環がアルキル基で置換されていてもよいハイドロキノン若しくはレゾルシノール又は (C2) ベンゼン環がアルキル基で置換されたカテコールと (D) 有機一塩基酸とのジエステル化合物の 3 種の化合物群から選択された少なくとも 1 種の化合物である請求の範囲第 49 項記載の記録用シート。

5 2. 多エステル化合物 (i) が、(A11) 1 若しくは複数のアルキル基で置換され且つ置換基の炭素数の合計が 3 以上である置換シクロヘキサノール又は (A21) ヒドロキシル基若しくはヒドロキシメチル基が結合した 6 員飽和炭素環を少なくとも含む橋かけ環を有するアルコール
10 と (B) 多塩基酸との多エステル化合物である請求の範囲第 51 項記載の記録用シート。

5 3. 固体可塑剤の含有量が、アクリル系重合体 100 重量部に対して 30 ~ 1000 重量部である請求の範囲第 49 項 ~ 第 52 項の何れかの項に記載の記録用シート。

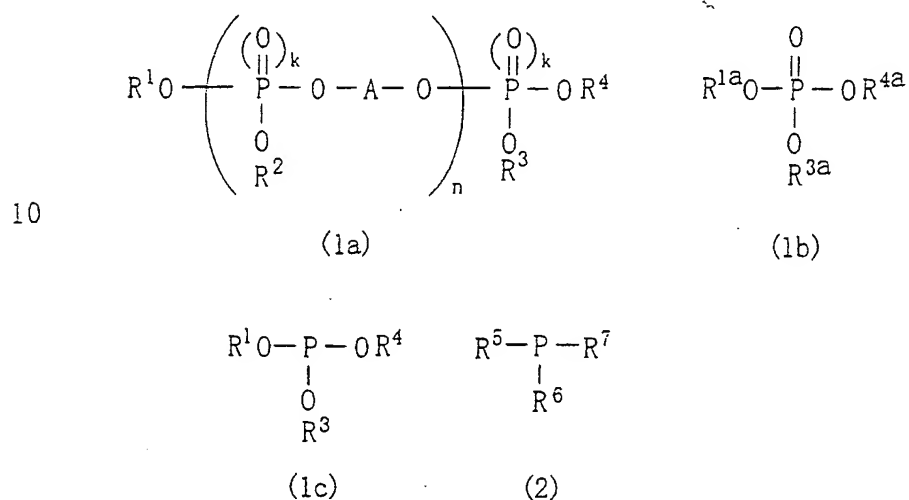
15 5 4. インク吸収層がさらに粘着付与剤を含有している請求の範囲第 49 項 ~ 第 53 項の何れかの項に記載の記録用シート。

5 5. 基材の少なくとも一方の面に、構成単量体として親水性単量体を 5 ~ 50 モル% 含むアクリル系重合体と、固体可塑剤とで構成されたインク吸収層を形成する記録用シートの製造方法。

20 5 6. 基材の少なくとも一方の面に、アクリル系重合体が水に分散した水性組成物を塗工してインク吸収層を形成する請求の範囲第 55 項記載の記録用シートの製造方法。

5 7. 基材の片面に少なくとも 1 層のインク吸収層が形成され、他面に固体可塑剤、熱可塑性樹脂及び粘着付与剤からなるディレイドタック層が形成された記録用シートであって、固体可塑剤が、(i) (A) (A1) 1 若しくは複数のアルキル基で置換され且つ置換基の炭素数の合計

が3以上である置換シクロヘキサン環若しくは置換シクロヘキセン環を有するアルコール又は(A2) 6員炭素環を少なくとも含む橋かけ環を有するアルコールと(B) 多塩基酸との多エステル化合物、(ii a) 融点55~100℃のリン化合物、又は下記式(1a)、(1b)、(1c)若しくは(2)



15

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^{1a} 、 R^{3a} 、 R^{4a} 、 R^5 、 R^6 、 R^7 はそれぞれ炭化水素基又は複素環式基を示し、Aは2価の炭化水素基又は複素環式基を示し、kは0又は1を示し、nは1~3の整数を示す。但し、 R^{1a} 、 R^{3a} 及び R^{4a} は同時にフェニル基又は4-tert-ブチルフェニル基ではない。式(1a)における R^1 と R^2 とA、 R^3 と R^4 とA、式(1b)における R^{1a} と R^{3a} と R^{4a} 、式(1c)における R^1 と R^3 と R^4 、式(2)における R^5 と R^6 と R^7 は、それぞれ2以上の基が互いに結合してリン原子を含む環を形成していてもよい)

で表されるリン化合物、及び(iii a) (C) (C1) ベンゼン環がアルキル基で置換されていてもよいハイドロキノン若しくはレゾルシノール又は(C2) ベンゼン環がアルキル基で置換されたカテコールと(D) 有

25

機一塩基酸とのジエステル化合物の3種の化合物群から選択された少なくとも1種の化合物である記録用シート。

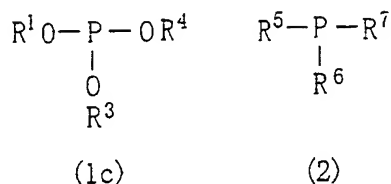
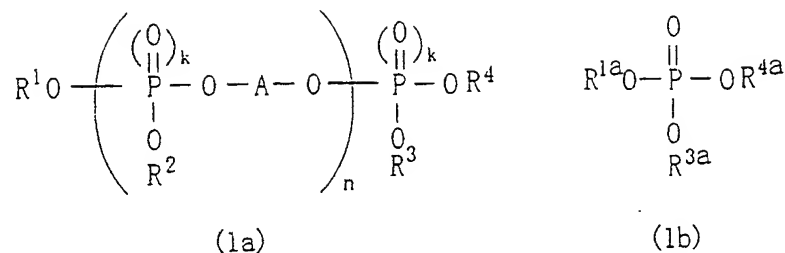
5 58. 多エステル化合物 (i) が、(A11) 1 若しくは複数のアルキル基で置換され且つ置換基の炭素数の合計が3以上である置換シクロヘキサノール又は (A21) ヒドロキシシル基若しくはヒドロキシメチル基が結合した6員飽和炭素環を少なくとも含む橋かけ環を有するアルコールと (B) 多塩基酸との多エステル化合物である請求の範囲第57項記載の記録用シート。

10 59. 固体可塑剤の含有量が、熱可塑性樹脂100重量部に対して300～1000重量部である請求の範囲第57項又は第58項記載の記録用シート。

60. インク吸収層が、架橋性基を有するカチオン性重合体と、親水性高分子とで構成されている請求の範囲第57項～第59項の何れかの項に記載の記録用シート。

15 61. インク吸収層のうち最外層が多孔質層で形成されている請求の範囲第57項～第59項の何れかの項に記載の記録用シート。

20 62. シュリンクフィルム上に、熱可塑性樹脂、固体可塑剤及び粘着付与剤からなるディレイドタック層が形成されたシュリンクラベルであって、前記固体可塑剤が、(i) (A) (A1) 1 若しくは複数のアルキル基で置換され且つ置換基の炭素数の合計が3以上である置換シクロヘキサン環若しくは置換シクロヘキセン環を有するアルコール又は (A2) 6員炭素環を少なくとも含む橋かけ環を有するアルコールと (B) 多塩基酸との多エステル化合物、(ii a) 融点55～100℃のリン化合物、又は下記式 (1a)、(1b)、(1c) 若しくは (2)



10

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^{1a} 、 R^{3a} 、 R^{4a} 、 R^5 、 R^6 、 R^7 はそれぞれ炭化水素基又は複素環式基を示し、 A は2価の炭化水素基又は複素環式基を示し、 k は0又は1を示し、 n は1～3の整数を示す。但し、 R^{1a} 、 R^{3a} 及び R^{4a} は同時にフェニル基又は4-*t*-ブチルフェニル基ではない。式(1a)における R^1 と R^2 と A 、 R^3 と R^4 と A 、式(1b)における R^{1a} と R^{3a} と R^{4a} 、式(1c)における R^1 と R^3 と R^4 、式(2)における R^5 と R^6 と R^7 は、それぞれ2以上の基が互いに結合してリン原子を含む環を形成していてもよい)

で表されるリン化合物、(iiia) (C) (C1) ベンゼン環がアルキル基で置換されていてもよいハイドロキノン若しくはレゾルシノール又は(C2) ベンゼン環がアルキル基で置換されたカテコールと(D) 有機塩基酸とのジエステル化合物、及び(iv) ジシクロヘキシルフタレート

の4種の化合物群のうち少なくとも2種の化合物群に含まれる化合物の組み合わせにより構成されているシュリンクラベル。

63. 多エステル化合物(i)が、(A11) 1若しくは複数のアルキル基で置換され且つ置換基の炭素数の合計が3以上である置換シクロヘ

キサノール又は (A21) ヒドロキシル基若しくはヒドロキシメチル基が結合した 6 員飽和炭素環を少なくとも含む橋かけ環を有するアルコールと (B) 多塩基酸との多エステル化合物である請求の範囲第 6 2 項記載のシュリンクラベル。

- 5 6 4. ディレイドタック層における固体可塑剤の含有量が、熱可塑性樹脂 1 0 0 重量部に対して 3 0 ~ 1 0 0 0 重量部である請求の範囲第 6 2 項又は第 6 3 項の何れかの項に記載のシュリンクラベル。

- 10 6 5. ディレイドタック層が、熱可塑性樹脂、固体可塑剤及び粘着付与剤を含み且つ前記熱可塑性樹脂が水に分散した水性組成物の塗工により形成されている請求の範囲第 6 2 項 ~ 第 6 4 項の何れかの項に記載のシュリンクラベル。

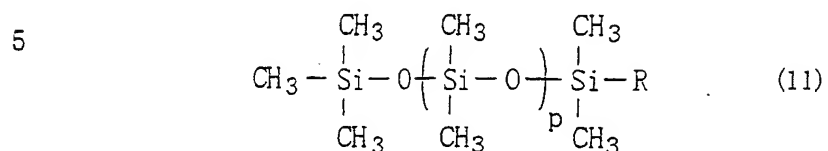
6 6. シュリンクフィルムの少なくとも一方の面に印刷層が設けられている請求の範囲第 6 2 項 ~ 第 6 5 項の何れかの項に記載のシュリンクラベル。

- 15 6 7. シュリンクフィルムとディレイドタック層との間に隠蔽層が設けられている請求の範囲第 6 2 項 ~ 第 6 6 項の何れかの項に記載のシュリンクラベル。

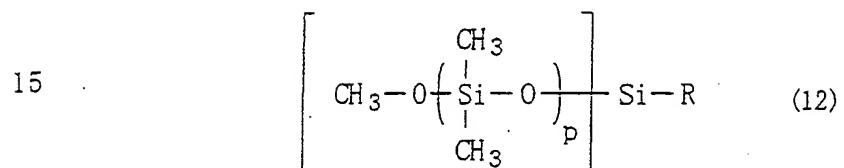
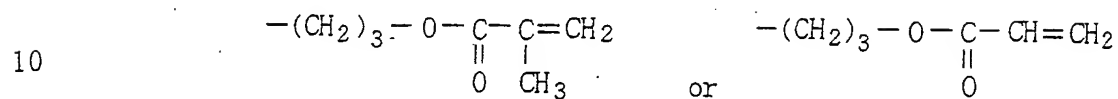
- 20 6 8. 加水分解性シリル基を有する重合性不飽和単量体 (G) 0. 5 ~ 5 0 重量%と、少なくとも一種のイオン形成性基を有する重合性不飽和単量体 (H) 1 ~ 2 0 重量%と、ポリジメチルシロキサン構造を有する重合性不飽和単量体 (I) 1 ~ 4 0 重量%と、その他の重合性不飽和単量体 (J) { 1 0 0 - ((G) + (H) + (I) の総和) } 重量%とを溶液重合し、得られた樹脂溶液に水を添加してエマルジョン化することにより得られる水系樹脂組成物。

- 25 6 9. エマルジョン化した後、重合溶媒を除去することにより得られる請求の範囲第 6 8 項記載の水系樹脂組成物。

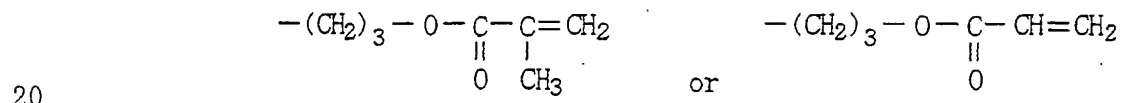
70. ポリジメチルシロキサン構造を有する重合性不飽和単量体 (I)
) が、一般式 (11) 又は一般式 (12)



R: $-\text{CH}=\text{CH}_2$,



R: $-\text{CH}=\text{CH}_2$,



(式 (11)、式 (12) において、p は 1 ~ 15 の整数を示す)
 25 で表される重合性不飽和単量体から選択された少なくとも 1 種である請
 求の範囲第 68 項又は第 69 項記載の水系樹脂組成物。

71. 請求の範囲第68項～第70項の何れかの項に記載の水系樹脂組成物を用いた水系コーティング剤。

72. コア成分が、一般式 (XXXI)

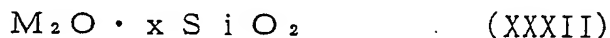


5 (式中、 R^{31} は水素原子又はメチル基を示し、 R^{32} はエポキシ基又はエポキシ基等価体を有する置換アルキル基を示す)

で表される重合性不飽和単量体 (K) 及び／又は分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有する多価エポキシ化合物 (L) 5～50重量%と、前記重合性不飽和単量体 (K) 及び／又は多価エポキシ化合物 (L) と
10 共重合可能なその他の重合性不飽和単量体 (M) 95～50重量%との共重合体からなり、

シェル成分が、カルボキシル基を有する重合性不飽和単量体 (N) 2～50重量%と、前記カルボキシル基含有不飽和単量体 (N) と共重合可能なその他の重合性不飽和単量体 (M) 98～50重量%との共重合
15 体からなるコア／シェル型水性エマルジョン (O) と、

一般式 (XXXII)

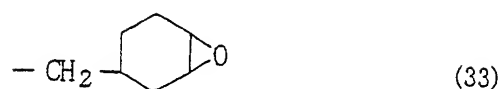
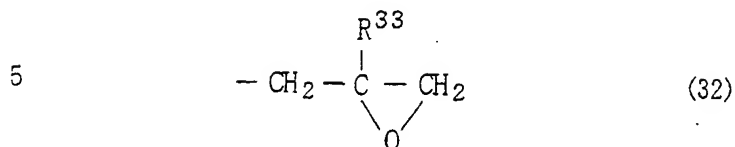
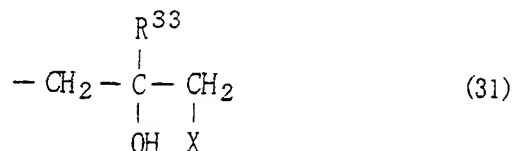


(式中、Mは周期律表第IA族に属するアルカリ金属を示し、xは2.0～7.5の値を示す)

20 で表される水溶性珪酸塩 (P) とを、

固形分重量比で、(O) : (P) = 10 : 1～1 : 10の配合割合で含む水性塗料組成物。

73. 重合性不飽和単量体 (K) は、前記一般式 (XXXI) における R^{32} が下記エポキシ基又はエポキシ基等価体含有アルキル基 (31)、(32)
25) 及び (33)



(式中、 R^{33} は水素原子又はメチル基を示し、 X はハロゲン原子を示す)

から選ばれるものである請求の範囲第72項記載の水性塗料組成物。

74. 多価エポキシ化合物(L)が、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジβ-メチルグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル及びビスフェノールFジβ-メチルグリシジルエーテルから選ばれた化合物である請求の範囲第72項又は第73項記載の水性塗料組成物。

75. 重合性不飽和単量体(M)が、(メタ)アクリル酸エステル、スチレン又はスチレン誘導体、(メタ)アクリロニトリル、アミド結合含有ビニルモノマー、ヒドロキシル基含有ビニルモノマー及びシリル基含有ビニルモノマーからなる群から選ばれた少なくとも1種のモノマーを含む請求の範囲第72項～第74項の何れかの項に記載の水性塗料組成物。

76. コア/シェル型水性エマルション(O)が、シェル成分を構成すべき共重合体を重合した後、このシェル成分を高分子分散剤として使

用して、コア成分を構成すべき共重合体の各モノマーを水中に乳化分散させ、ラジカル重合開始剤により乳化重合することにより合成されたコア／シェル型水性エマルションである請求の範囲第72項～第75項の何れかの項に記載の水性塗料組成物。

- 5 77. コア／シェル型水性エマルション (O) のコア／シェル重量比が、コア：シェル＝9：1～1：9である請求の範囲第72項～第76項の何れかの項に記載の水性塗料組成物。

- 10 78. コア／シェル型水性エマルション (O) のコア成分を構成する共重合体のT_gが－40℃～100℃であり、シェル成分を構成する共重合体のT_gが－40℃～100℃である請求の範囲第72項～第77項の何れかの項に記載の水性塗料組成物。

15

20

25